

THOMAS ARMBRUSTER<sup>1</sup>

## Mineralien und Kristalle: die Erforschung ihrer Eigenschaften im Wandel der Zeit

### Zusammenfassung

*Erste schriftliche Zeugnisse über die Erforschung von Mineralien und Kristallen stammen aus der Antike vor etwa 2000 Jahren und können als Beginn der Mineralogie und Kristallographie gewertet werden. Vor einem geschichtlichen Hintergrund wird die Entwicklung der Erforschung von Kristalleigenschaften bis heute aufgezeigt. Neue Entdeckungen oder Erkenntnisse werden mit möglichst einfachen Worten beschrieben, um deren Prinzipien einer naturwissenschaftlich interessierten Leserschaft zugänglich zu machen. Zahlreiche Anekdoten und historische Bezüge sollen die wichtigsten Stationen und Persönlichkeiten dieser Zeitreise verständlich und einprägsam darstellen. Dabei wird deutlich, dass es nicht einzelne Wissenschaftler waren, die aus dem Nichts grosse Erkenntnisse geliefert haben, sondern es gab eine kontinuierliche Entwicklung, in der oft unabhängig voneinander ähnliche Meilensteine an unterschiedlichen Orten gesetzt wurden. Der Zeitgeist lieferte die Basis für neue Ideen und Denkweisen. Manchmal unterstützte der Zufall den Zeitgeist, aber die geschichtliche Entwicklung war Voraussetzung, dass Zufallsfunde als solche erkannt sowie richtig analysiert und interpretiert werden konnten. Der Motor des wissenschaftlichen Fortschritts war und ist immer die uneingeschränkte Suche nach dem Warum.*

### Von der Antike bis ins Mittelalter

#### *Griechen und Römer*

Der Ursprung der heutigen Wissenschaftsdisziplin Mineralogie ist nur sehr schwer festzulegen. Abgesehen von der Verwendung bestimmter Mineralien als Schmucksteine oder als Grundmaterial von Schneide- oder Schlagwerkzeugen hat sich ab der frühen Bronzezeit (ca. 3000 v. Chr.) in Vorder- und Mittelasien ein Bergbau entwickelt, der die Kenntnis von Kupfer- und Zinnmineralien voraussetzte. Die Frage nach der Herkunft des bronzezeitlichen Zinns steht bis heute unter Diskussion (GARNER, 2014). Eine erste schriftliche Zusammenstellung des Wissens über Mineralien geht auf die Enzyklopädie «Naturalis Historiae» des **Caius Plinius Secundus Major (der Ältere)**, 23–79 n. Chr., eines römischen Gelehrten, Verwaltungsbeamten und Offiziers zurück (DENSO, 1765; KÖNIG & HOPP, 1994). Plinius

<sup>1</sup> Prof. em. Dr. Thomas Armbruster, Institut für Geologie, Universität Bern

der Ältere wurde bekannt, da er bei einer Rettungsaktion seiner Verwandten während der Eruption des Vesuvs tragisch ums Leben kam. Dieses Ereignis hat sein Neffe, Plinius der Jüngere, in zwei erhaltenen Briefen dem römischen Geschichtsschreiber Cornelius Tacitus mitgeteilt. Noch heute wird in der Geologie der Begriff plinianische Eruption für explosive Vulkanausbrüche mit gewaltigem Aschenfällen verwendet.



Abb. 1: Plinius der Ältere, dargestellt von einem Künstler aus dem 19. Jahrhundert. Zeitgenössische Darstellungen von Plinius fehlen.

Das einzige erhaltene Werk von Plinius dem Älteren, seine Naturgeschichte («Naturalis Historiae»), umfasst 37 Bücher und der letzte Band (37) beschäftigt sich mit «Edelsteinen». Im Sinne einer Enzyklopädie hat Plinius aus damals verfügbaren schriftlichen Zeugnissen den Kenntnisstand über Mineralien zusammengetragen. Diese Informationen sind für uns heute aber teilweise verwirrend, da unterschiedliche Autoren in den Originalquellen verschiedene Namen (oft nach der Herkunft) für das gleiche Mineral verwenden, oder weil Sammelnamen für verschiedenste Mineralien existieren, die nur die Farbe oder die Symmetrie gemeinsam haben.

Als Beispiel dafür die Definition für Crystallus:

*«Er wird durch Kälte verfestigt und man findet ihn dort, wo die winterlichen Schneemassen erstarren, da er aus Eis oder aus Regenwasser und reinem Schnee besteht. Er verträgt die Wärme nicht und wird für kalte Getränke verwendet. Der Grund, weshalb er sich sechseckig bildet, kann man nicht leicht finden, weil seine Spitzen nicht dasselbe Aussehen haben.»*

Crystallus wurde also als Synonym für Eis oder Schneekristalle verwendet. An anderer Stelle finden wir folgende Beschreibung für Crystallus:

*«Er kommt auch am Roten Meer in Arabien vor, und Xenokritos berichtet, dass man in Zypern und Asien den Kristall beim Pflügen freilegt. Der Kristall entsteht auch in den Felsen der Alpen, und zwar meistens an so unwegsamen Stellen, dass man ihn am Seil hängend herausziehen muss. Ärzte verwenden Kristallkugeln, die mit Hilfe des Sonnenlichtes den Körper brennen.»*

Hier ist also Quarz oder Bergkristall gemeint, und wir erinnern uns daran, dass ein Strahler auch heute den Bergkristall meint, wenn er vom Kristall spricht.

Als einen Grund für die Untersuchung der «Edelsteine» zitiert Plinius die Unterscheidung von echt und falsch: *«Denn es gibt im Leben keinen gewinnreicheren Betrug.»* Als Unterscheidungskriterien schlägt er die Bestimmung der Dichte vor: *«Denn nur die schweren sind die echten.»* Zum Thema thermische Leitfähigkeit



Abb. 2: Am 21. September 2005 öffneten die Strahler Franz von Arx (Bild) und Paul von Känel am Planggenstock im Kanton Uri einen Hohlraum im Fels. Fast fünfzig aussergewöhnlich klare, grosse, perfekte geformte Bergkristalle und Kristallgruppen umfasst die Ausbeute, die heute im Naturhistorischen Museum in Bern zu sehen ist. (Foto von Känel & von Arx)

meint er: *«Die echten fühlen sich im Mund kälter an.»* Die durchsichtigen Steine sollen im Morgenlicht inspiziert werden, dabei soll man auf Bläschen im Innern, raue Stellen auf der Oberfläche und auf unbeständigen Glanz achten. Die sicherste Prüfung aber sei das Erhitzen auf einer eisernen Platte und das Ritzen mit Obsidian und Eisen. Diese Beschreibungen deuten darauf hin, dass vor allem Fälschungen aus Glas und geölte Steine in Betracht gezogen wurden.

Man wusste also sehr wohl Quarz und Glas zu unterscheiden. Plinius hebt hervor: *«Glasgefässe sind inzwischen auf erstaunliche Weise an die Ähnlichkeit von Kristallgefässen herangekommen.»* Als Rache, um das Zeitalter zu bestrafen, zerschlug Kaiser Nero bei einem seiner Wutanfälle zwei Kristallbecher. Das Zerstören von Kristallen wird somit als böses Omen interpretiert und steht im Gegensatz zum Sprichwort: *«Scherben bringen Glück!»*

Eine wichtige Quelle für die Beschreibung von Mineralien durch Plinius ist die fragmentarische Schrift des **Theophrastos von Eresos** (371–287 v. Chr.) *«Peri Lithon»* = *«De Lapidibus»* = *«Über die Steine»* (CALEY & RICHARDS, 1956). Theophrastos, ein griechischer Philosoph und Naturforscher, war zunächst ein Mitglied von Platons Akademie und wechselte dann in die Schule des Aristoteles. Die verwirrende Vielfalt von Mineralnamen bei Plinius lässt sich in einem Vergleich mit dem Originaltext zum Thema unbrennbare Steine bei Theophrastos verdeutlichen (CALEY & RICHARDS, 1956): Der Anthrax (Übersetzung: Kohle), aus dem Siegel ge-



Abb. 3: Granat «... ist rot und wenn gegen die Sonne gehalten zeigt er die Farbe brennender Kohle». (Foto: Olaf Medenbach)

schnitten werden: «... ist rot und wenn gegen die Sonne gehalten zeigt er die Farbe brennender Kohle.» Bei diesem Anthrax handelt es sich mit Sicherheit um einen Granat, denn aus hellenistischer Zeit sind nur Granatsiegel bekannt, die dieser Beschreibung entsprechen. Rubin und Spinell waren zu hart, als dass man sie hätte einfach gravieren können. Theophrastos erwähnt dann aber noch einen anderen Anthrax mit sechseckiger «Kristallform» und grosser Härte aus der Gegend von Milet, der von den Kommentatoren, wegen der Nähe zu den Schmirgel-Lagerstätten in Kleinasien, als Spinell beurteilt wird. Anthrax wird bei Plinius zu Carbunculus und es bleibt unklar, ob dieser Sammelname auch Rubin und Spinell umfasste. Ebenfalls zu den feurigen Edelsteinen mit verschiedenen Rotfärbungen zählt Plinius den Lychnis, benannt nach dem Leuchten der Lampen. Kommentatoren sehen im Lychnis ebenfalls einen Sammelnamen für Granate und Rubin. Unter weiteren Abarten des Lychnis erwähnt Plinius purpur- und scharlachfarbige Varietäten mit pyroelektrischen Eigenschaften (wahrscheinlich rote Turmaline): «Durch die Sonne erwärmt oder durch Reiben mit den Fingern sollen sie Spreu und Papyrusschnitzel an sich ziehen».

Als wichtigste Unterscheidungsmerkmale bei Plinius für unterschiedliche Mineralien gelten Farbe oder die makroskopische Erscheinung, die Härte, der Ursprungsort und der Handelswert. Zusammenfassend sehen sich sowohl Theophrastos als auch Plinius kritisch gegenüber der Heilkraft der Steine und verweisen in diesem Zusammenhang auf Magie (Plinius) oder vermerken explizit Einschränkungen: «Wenn es tatsächlich stimmt» (Theophrastos). Plinius und Theophrastos verwenden die Begriffe Edelstein (gemma) oder Stein (lithos) als Synonym für

Mineralien. Der Einfluss der Enzyklopädie von Plinius bis ins 16. Jahrhundert ist nicht zu unterschätzen, da der Text als Lehrbuch an Gelehrtenschulen eingesetzt wurde. Zwischen 1469, dem Jahr des ersten Druckes, und 1599 wurden mehr als 50 Gesamtausgaben produziert.

### Deutsche Mystiker

Die Mystik der «Steine», die wir heute am besten als Esoterik beschreiben, und eine systematische «medizinische» Anwendung von Mineralien beginnen im frühen Mittelalter. **Hildegard von Bingen** (1098–1179) verfasste auf der Grundlage von Plinius (Buch 37) und ihrer Kenntnis über den Volksglauben eine lateinische Abhandlung über die Heilkraft von Steinen (Lapis Lapidarum):

*«Überall dort, wo sich der Karfunkelstein befindet, können die Luftdämonen ihr Teufelswerk nicht vollführen ... so hält dieser Stein die Krankheiten nieder.»*

Zum Thema Quarz (Bergkristall) schreibt sie:

*«Wem ein Kropf an der Kehle ... anschwillt, der erwärme den Bergkristall an der Sonne. Über den sonnenwarmen Stein giesse er Wein und trinke oft davon. Er drücke den von der Sonne erwärmten Bergkristall auch oft auf die Erhebung, und sie wird kleiner werden... Wer im Herzen oder im Magen oder im Bauch leidet, wärme den Bergkristall in der Sonne und giesse Wasser über den sonnenwarmen Stein. Lege sogleich den Bergkristall in dieses Wasser für eine (kurze) Stunde... Er trinke dieses Wasser oft und es wird besser werden...»*

Hildegard war eine Adelige, die, wie damals üblich, als zehntes Kind ihrer Eltern achtjährig einem Benediktinerkloster zur Erziehung als Ordensfrau übergeben

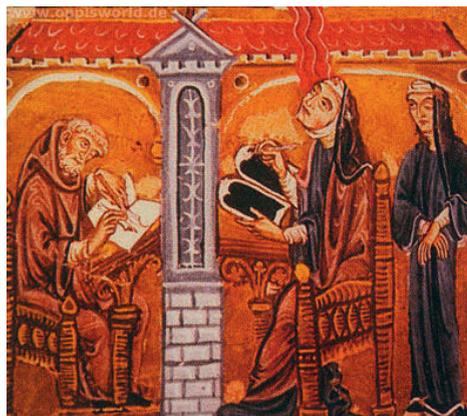


Abb. 4: Hildegard von Bingen wird von dem Heiligen Geist in Form eines Feuerstroms ergriffen, zeitgenössische Buchmalerei.

wurde. Als Nonne setzte sie sich für eine Mässigung der Askese ein, reduzierte die Gebetszeiten und lockerte die Speisevorschriften. Sie gründete eine eigene stark frequentierte Ordensgemeinschaft (Ruppertsberg an der Nahe bei Bingen) und berief sich in ihren zahlreichen Texten auf Visionen. Papst Eugen III. erteilte ihr die Erlaubnis, ihre Visionen zu veröffentlichen, was ihr politischen Einfluss einbrachte. Da die Klöster im Mittelalter auch kulturelle Zentren waren, wurde die Benediktinerin Hildegard zu einer bedeutenden Universalgelehrten und Dichterin ihrer Zeit. Als erste Nonne begab sie sich auf Pre-

dig-Reisen, propagierte öffentlich die Rückkehr zu Gott und wirkte auch als Beraterin von hochstehenden Persönlichkeiten. Sie wurde noch im Mittelalter heiliggesprochen, und Papst Benedikt XVI. erhob sie 2012 zur Kirchenlehrerin («Doctor Ecclesiae Universalis»). Im Gegensatz zu ihren religiösen Werken sind die naturheilkundlichen Schriften nicht im Original erhalten, und unsere heutige Kenntnis darüber beruht auf Abschriften und Umschriften aus dem 13.–15. Jahrhundert. Edelsteine und Metalle bilden nur einen kleinen Teil ihrer Behandlungsempfehlungen. Ihre medizinischen Texte zählen noch heute zu den Standardwerken der esoterischen Naturheilkunde.



Abb. 5: Albertus Magnus: Tafelgemälde von Joos van Wassenhove auch Justus van Gent, um 1475 in Urbino.

Das Wort Mineral taucht an hervorgehobener Stelle bei **Albertus Magnus** (geb. ca. 1200 in Lauingen, gest. 1280 in Köln) auf. Der Naturforscher, Theologe und Bischof von Regensburg (1931 durch Papst Pius XI. heiliggesprochen) erhielt den Beinamen der «Grosse» wegen seines umfangreichen Wissens. Immensen Einfluss erlangte er mit dem Bestreben, die «heidnische» Philosophie und das naturwissenschaftliche Denken des Aristoteles in ein christliches Umfeld zu integrieren. Er verfasste mit seinem Buch «De Mineralibus» ein Abbild des mineralogischen Wissens im 13. Jahrhundert, das neben klassischen und zeitgenössischen Quellen insbesondere auf seiner durch

viele Reisen erworbenen Kenntnis basiert. Das Buch besitzt einen allgemeinen Teil, in dem unter anderem die Bildung der Mineralien vornehmlich auf der Grundlage der Naturphilosophie von Aristoteles (Vier-Elemente-Lehre: Feuer, Wasser, Luft und Erde) beschrieben wird. Es folgt eine alphabetische Auflistung der Mineralien, ihrer Eigenschaften und Herkunft. Als Beispiel unterteilt er die roten Edelsteine in drei Gruppen: balagius (Spinell), rubinus (Rubin) und granatus (Granat).

Die verwirrende Mehrdeutigkeit einzelner Namen, die wir bereits von Plinius kennen, bleibt auch bei Albertus Magnus bestehen. Zusätzlich zum Granat in der Oberkategorie der roten Edelsteine fungiert Almandina (der heutige Almandin  $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ , Glied der Granatobergruppe) als eigenständiges Mineral, benannt nach seinem Fundort Alabanda, einer antiken karischen Stadt in Kleinasien (Ruinen heute in der Nähe von Çine, Türkei). Während der Hyacinthus des Plinius von den Interpretatoren dem Rosenquarz zugeordnet wird, interpretiert man den Hyacinthus bei Albertus Magnus als Korund (WYCKOFF, 1967) mit den drei Varietäten Rubin (rot), gelber Korund, Saphir (blau). Brennexperimente sollen die Farbe des roten Hyacinthus (Rubin) verstärken und Unreinheiten zum Verschwinden bringen. Heute versteht man unter einem Hyacinth in der Gemmologie vor allem einen braun-roten Zirkon  $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ .

## Etymologie

**Balas:** Mittelenglisch, vom mittelfranzösischen *balais*, vom mittelalterlichen Latein *balagius*, *balascius*, vom arabischen *balakhsh*, von *Balakhshān*, antike Region von Afghanistan; ein durch geringe  $\text{Cr}^{3+}$ -Konzentrationen hell rosa-roter Spinell, anfänglich auch mit Rubin verwechselt.

**Rubin:** aus dem mittellateinischen *rubens*, *rubinus* für *rot*, *der Rote*; Edelsteinvarietät eines durch geringe  $\text{Cr}^{3+}$ -Konzentrationen rot-gefärbten Korunds.

**Granat:** aus dem lateinischen *granum* für Korn oder Kern bzw. *granatus* für körnig oder kernreich, bezieht sich auf das Vorkommen der Vertreter der Mineralobergruppe (GREW ET AL., 2013) in Körnern, die Ähnlichkeit mit den Kernen des Granatapfels (*Punica granatum*) haben, aber auch auf die orangerote bis rotviolette Farbe von Blüte, Frucht und Kernen des Granatapfels. Den gleichen Wortstamm hat auch das Gestein Granit wegen seiner körnigen Struktur.

Auch in einem Kräuterbuch von ADAM LONITZER (1577) taucht der feurige Carbunckel wiederum als Gruppennamen auf, der vier Unterarten haben soll: (1) der echte Carbunckel, wahrscheinlich ein feurig roter Granat, (2) der Rubin, (3) der Granat (Almandin?), der dunkler als der echte Carbunckel beschrieben wird und (4) der Balagius (lichtrot und heller als Carbunckel), der heutige rote Spinell. Überraschend erscheint beim Rubin der Zusatz: «Wenn man den Stein auf dem Kopfhaar reibt, er die Hautschuppen anzieht (wie der Magnet das Eisen).» Diese elektrostatischen Eigenschaften scheinen auch auf einen roten Turmalin hinzuweisen.



Abb. 6: Turmalin.  
(Foto: Olaf Medenbach)

## Turmalin: Geschichte und Etymologie

Obwohl schon seit der Antike im Mittelmeerraum bekannt (siehe Lychnis bei Plinius), wurde Turmalin je nach Farbe anderen Farbsteinen zugeordnet. Erst der Import von ceylonesischen Turmalinen durch Holländer ab 1703 klärte die Eigenständigkeit dieser Mineralgruppe (BECKMANN, 1780). Seine Fähigkeit, sich durch Reiben oder Erwärmen elektrisch aufzuladen (piezo-, pyroelektrischer Effekt), nutzten holländische Pfeifenraucher, um mit ihm die Asche aus ihren Meerschaumpfeifen zu ziehen (*Aschentrekker* = Aschenzieher). Der Name Turmalin lässt sich von zwei singhalesischen Worten ableiten: *toramolli* = etwas Kleines aus der Erde, oder *turamali* = Stein mit gemischten Farben. Heute bezeichnet Turmalin eine Mineralobergruppe (HENRY ET AL., 2011).

Der Name Schörl für einen schwarzen Turmalin war bereits vor 1400 n. Chr. gebräuchlich. Zschorlau (Gemeinde in Sachsen mit der ursprünglichen Bezeichnung Schorl, wo Zinnstein (Kassiterit) vergesellschaftet mit schwarzem Turmalin abgebaut wurde) soll namensgebend für Schörl sein.

Auch LONITZER (1577) weist auf die seit Plinius verbreitete Doppeldeutigkeit des *Crystallus* hin (Eis und Bergkristall) und erwähnt in Anlehnung an Albertus Magnus seine Anwendung zum Durstlöschen (*«wenn unter die Zunge gelegt»*) und empfiehlt ihn, gepulvert sowie mit Honig versetzt stillenden Frauen als milchtreibende Medizin zu verabreichen.

## Die Neuzeit

### *Erste Ideen zum Einfluss der Struktur auf die Kristallform*



**Johannes Kepler** (geb. 1571 in Weil der Stadt im heutigen Grossraum Stuttgart, gest. 1630 in Regensburg) war ein Naturphilosoph, Mathematiker, Astronom, Astrologe, Optiker und evangelischer Theologe.

Als Folge einer Frühgeburt entwickelte sich Johannes Kepler zu einem schwächlichen Kind, das auch noch an Pocken erkrankte und dann sein Leben lang von einem Augenleiden geplagt wurde. Seine Eltern unterhielten ein einfaches Gasthaus. Ausserdem verdiente sich seine Mutter ein Zubrot als Kräuterfrau und

*Abb. 7:* Johannes Kepler: Kopie im Benediktinerkloster in Kremsmünster eines verlorengegangenen Originals von 1610.

wurde, wie nicht selten zu dieser Zeit, in einem Hexenprozess gefoltert. Der junge Kepler unterhielt die Kundschaft des Gasthauses mit mathematischen Denksportaufgaben und bewies auf diesem Gebiet hervorragende Fähigkeiten. Wegen seiner mangelnden körperlichen Konstitution wurde er auf eine Lateinschule geschickt und sollte nach einem anschließenden Theologiestudium protestantischer Geistlicher werden. Mit 23 war Kepler zunächst Mathematiklehrer an der protestantischen Stiftsschule in Graz. Ihr gegenüber stand die von Jesuiten geleitete katholische Universität von Graz, die sich inzwischen zur Keimzelle der Gegenreformation entwickelt hatte. Die politische Situation wurde für den Protestanten Kepler in Graz ungemütlich, und er nahm 1600 in Prag eine Assistentenstelle beim dänischen Astronom Tycho Brahe an. Ein Jahr später, nach Brahes Tod, wurde Kepler kaiserlicher Mathematiker und war zuständig für die kaiserlichen Horoskope bis zum Tod (1612) des Habsburger Kaisers Rudolf II. 1609 publizierte Kepler seine «Astronomia Nova» mit den ersten beiden Keplerschen Gesetzen, die die Bewegung der Planeten auf elliptischen Bahnen um die Sonne beschreiben.

Während seiner Zeit in Prag wurde Kepler von seinem Freund und Gönner Mathäus Wacker von Wackenfels vielfältig unterstützt; dieser stellte ihm ein Teleskop (eigentlich ein optisches Fernrohr, das erst 1610 von Galileo Galilei entwickelt worden war) für nächtliche Beobachtungen zur Verfügung und lieh ihm Bücher. Kepler wollte sich endlich zum Neujahrstag 1611 mit einem Geschenk bei seinem Sponsor revanchieren, aber er besass keine finanziellen Mittel für ein angemessenes Präsent. Beim Überqueren der Moldau über die winterliche Karlsbrücke *«wurde durch einen glücklichen Umstand Wasserdampf und Kälte zu Schnee niedergeschlagen und Stückchen des Niederschlags fielen da und dort auf meinen Mantel, alle sechseckig und von gefächertem Aussehen»*. Kepler schreibt weiter: *«Das war die richtige*



Abb. 8: Schneekristall.

*Sache für einen Mathematiker, der nichts hat und nichts erhält, etwas zu überreichen, das vom Himmel fällt und wie ein Stern aussieht.»* Kepler verfasst für Wacker eine Abhandlung über den Zusammenhang zwischen Kristallstruktur und Morphologie der sechseckigen Schneekristalle; natürlich im Zeitgeist der beginnenden Neuzeit, ohne Kenntnis von Molekülen oder Wissen von chemischen Bindungen. Keplers Schrift für Wacker hatte den Titel *«Strena Seu de Nive Sexangula»* («Neujahrs Geschenk, oder: über die sechseckige Schneeflocke»).

*«Es muss einen bestimmten Grund geben, warum bei Einsetzen des Schneefalls die Anfangsformationen unverändert die Form eines sechseckigen Sternchens haben. Sollte es durch Zufall erfolgen, warum fallen sie dann nicht mit fünf oder sieben Ecken.»*

Er erinnerte sich an die Obstanordnung auf dem wöchentlichen Markt in Prag und verknüpfte die hexagonale Form der Eiskristalle mit der zweidimensional-

dichtesten Anordnung von Früchten in den Auslagen (Abb. 9). Kepler entwickelte diese Idee in drei Dimensionen über Stapelung von dichtesten Schichten und kam zu einem Modell, das wir heute als dichteste Kugelpackung bezeichnen (GARCKE, 2012). Er war somit seiner Zeit weit voraus und beschrieb erstmals die Beziehung von Struktur und Eigenschaften («Kristallform»), was auch innerhalb der modernen Kristallographie als zentrale Fragestellung bearbeitet wird. Strukturuntersuchungen mit Hilfe von Röntgen- oder Neutronen-Beugungsexperimenten beweisen, dass der Kern seiner Vorstellung richtig war. Natürlich sind die Sauerstoffatome der Wassermoleküle in Schneekristallen nicht dichtest angeordnet, sonst würde Eis nicht auf dem Wasser schwimmen, aber die hexagonale Anordnung der  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküle ist der Schlüssel zum Verständnis der «Kristallform».

### Kristallmorphologie

In der heutigen Nomenklatur der Kristallmorphologie werden drei Begriffe unterschieden:

Die *Kristallform* oder korrekter die *Form* wird durch drei Indizes in geschweiften Klammern gekennzeichnet (z. B.  $\{hkl\}$ ) und beschreibt die Gesamtheit aller zueinander symmetrieäquivalenter Flächen. Die kristallographische Definition des Begriffs Kristallform unterscheidet sich somit wesentlich von der umgangssprachlichen Bedeutung, was korrekt eher als Kristalltracht oder Habitus zu bezeichnen wäre. Da diese Begriffe aber bis zum 20. Jahrhundert noch nicht streng definiert waren, wird hier «Kristallform» im umgangssprachlichen Sinn verwendet.

Als *Kristalltracht* wird in der Mineralogie die Gesamtheit der an einem Kristall entwickelten Kristallflächen bezeichnet.

Unter *Habitus* versteht man die relativen Grössenverhältnisse der ausgebildeten Flächen zueinander: z. B. isometrisch, nadelig, faserig, prismatisch, tafelig.

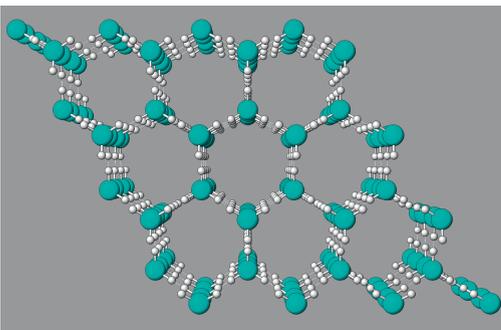


Abb. 9a: Links – Kristallstruktur der hexagonalen Eismodifikation Ih; die über Wasserstoff-Brückenbindungen verknüpften  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküle bilden ein Gerüst mit bienenwabenähnlich angeordneten Kanälen. Abb. 9b: Rechts – Zweidimensional dichteste Anordnung von Äpfeln auf dem Wochenmarkt. Das Muster der Äpfel entspricht der Anordnung der Kanäle innerhalb der Eisstruktur.

## Die Kristallstruktur der Eismodifikation auf der Erdoberfläche

In Abhängigkeit von Druck und Temperatur gibt es 17 kristalline Modifikationen von Eis, die als Eis Ih, Eis Ic, sowie Eis II bis Eis XVI bezeichnet werden. Die Struktur von Eis XVII wurde bereits durch Berechnungen vorhergesagt (HUANG ET AL., 2016).

Wie wir heute wissen, ist die Eisstruktur der Schneekristalle (Eis Ih, Raumgruppe  $P6_3/mmc$ ) relativ kompliziert und ungeordnet (LEADBETTER ET AL., 1985; YEN & CHI, 2015). Jeder Sauerstoff ist tetraedrisch von vier Wasserstoffatomen umgeben, von denen jeweils zwei kovalent zum zentralen Sauerstoff und die restlichen zwei über weiche Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind. Dies ergibt für jedes  $H_2O$  Moleküle sechs statistisch mögliche Anordnungen mit unterschiedlichen räumlichen Ausrichtungen der zwei kovalenten Bindungen. Durch die Verbindung der einzelnen  $H_2O$  Moleküle über die Wasserstoffbrückenbindungen bildet die Struktur ein dreidimensionales Netzwerk, das ein Kanalsystem umspannt (*Abb. 9*). In einer Projektion entlang der hexagonalen Achse erscheinen die Querschnitte dieser Kanäle wie die Dichtestanordnung von Äpfeln auf dem Wochenmarkt (siehe Johannes Kepler: «Strena Seu de Nive Sexangula»).

## Der Dreissigjährige Krieg (1618–1648)

Als Auslöser gilt der Prager Fenstersturz vom 23. Mai 1618. Die protestantischen böhmischen Stände wehrten sich gegen die Rekatholisierungsversuche des böhmischen Königs und römisch-deutschen Kaisers aus dem Haus Habsburg. Der Dreissigjährige Krieg war eine militärische Auseinandersetzung um die Vorherrschaft im Heiligen Römischen Reich Deutscher Nation und in Europa zwischen den habsburgischen Mächten Österreich und Spanien gegen Frankreich, die Niederlande, Dänemark und Schweden. Zugleich war er aber auf Reichsebene ein Religionskrieg zwischen Kaiser und Katholischer Liga einerseits und Protestantischer Union andererseits.

Um den wachsenden religiösen und politischen Spannungen aus dem Weg zu gehen (siehe Einschub: Der Dreissigjährige Krieg), suchte Kepler nach einem neuen Wirkungskreis. 1612–1627 arbeitete er als oberösterreichischer Provinzmatematiker (Landvermesser) in Linz. Im Jahr 1627 fand er in Albrecht von Wallenstein einen neuen Förderer. Dieser erwartete von Kepler zuverlässige Horoskope und stellte ihm im Gegenzug in Sagan (Schlesien) eine Druckerei zur Verfügung. Als Wallenstein im August 1630 jedoch seine Funktion als Oberbefehlshaber verlor, reiste Kepler nach Regensburg und verstarb dort im Alter von 58 Jahren.

Unter dem ins Deutsche übersetzten Titel: «Und Du Kristallograph? Bewertung der Mordanklagen gegen die Pioniere der Dichtestpackung» hat KAHR (2011) eine

amüsante historische Geschichte aufgerollt, die dazu beiträgt, den Zeitgeist im 16.–17. Jahrhundert verständlich zu machen und auch die wissenschaftlichen Exponenten in einem anderen Licht zu sehen. Es geht zunächst um Kepler. Wenn wir oben erfahren, dass er zur Inspiration einer Dichtestpackung für die Interpretation der Struktur eines Schneekristalls durch Beobachtung von Fruchtanordnungen auf einem Marktstand gekommen sei, dann ist das nur die halbe Wahrheit. Tatsächlich gab es einen überlieferten Schriftwechsel (1606–1608) zwischen Kepler und **Thomas Harriot** (1560–1621) über den «atomaren Aufbau der Materie». Harriot, englischer Mathematiker, Naturphilosoph und Astronom, war Mitglied der Expeditions Mannschaft unter Sir Walter Raleigh mit dem Ziel, eine neue Kolonie «Virginia» (heute North Carolina) in der Neuen Welt zu gründen (1585–1586). Von Raleigh erhielt er die Aufgabe, ein System zu entwickeln, um auf den Schiffen Kanonenkugeln optimal raumsparend zu lagern (*Abb. 10*). Bereits 1591, also 20 Jahre vor Keplers Abhandlung über die sechseckige Schneeflocke, entwickelte Harriot eine Tabelle, wie man von der Kantenlänge einer Grundfläche in Form eines gleichseitigen Dreieckes ablesen konnte, wie viele Kanonenkugeln in einer dichtest gestapelten Anordnung in Form einer trigonalen Pyramide aufbewahrt werden. Mit anderen Worten, Harriot gebührt mindestens eine Miturheber-Anwartschaft für die Entdeckung der Dichtestpackung, die in der Literatur als «Keplers Vermutung» Eingang gefunden hat. «Vermutung» deshalb, weil erst HALES (2005, 2006) den mathematischen Beweis erbrachte, dass die von Kepler und Harriot propagierten Anordnungen tatsächlich die dichtest möglichen sind. Harriot muss ein naturwissenschaftliches Genie gewesen sein, er formulierte das Brechungsgesetz des Lichtes vor Snelius, zeichnete als Erster die Mondoberfläche, beschrieb die Sonnenflecken, studierte vor Galilei die vier hellsten Monde des Jupiters und hinterliess ein innovatives mathematisches Werk. Harriot blieb in der Wissenschaft lange unerwähnt, da er seine Erkenntnisse nie publizierte und seine persönlichen Aufzeichnungen erst posthum veröffentlicht wurden.



*Abb. 10a:* Links – Thomas Harriot 1602 (unbekannter Maler).

*Abb. 10b:* Rechts – Als dichteste Packung gestapelte Kanonenkugeln (1861) unterhalb von Fort Monroe, Virginia.

Nun zu den fiktiven Mordanklagen: Es ist Tatsache, dass Kepler als Theoretiker und Assistent von Brahe grösstes Interesse an Brahes Aufzeichnungen über die Planetenlaufbahnen hatte. Brahe, der Praktiker und Vermesser, ihm aber diese Informationen nicht zugänglich machte. Nach einem gemeinsamen Abendessen (1601) verstarb Tycho Brahe nach qualvollem Todeskampf und Kepler wurde sein Nachfolger mit dem ersehnten Zugang zu Brahes Notizen. Brahes Leichnam wurde 1901 exhumiert. Teile seiner Kleidung sowie Haare seines eindrücklichen Schnurrbarts (*Abb. 11*) wurden im National Museum in Prag aufbewahrt und in der letzten Dekade des 20. Jahrhunderts forensisch untersucht. Man stellte in den Haaren eine 100-fach überhöhte Quecksilberkonzentration fest. Zusammen mit dem genau dokumentierten Todeskampf von Brahe folgerte man, dass er an einer Quecksilbervergiftung starb. In einem geschichtlichen «Roman» (GILDER & GILDER, 2004) wird der Tod von Brahe einem Mordanschlag durch Johannes Kepler zugewiesen. Es lässt sich aber nicht mit Sicherheit feststellen (KAHR, 2011), ob es wirklich ein Mord war und wer ihn begangen hat. Auch Selbstmord oder unbewusste Selbstvergiftung können nicht ausgeschlossen werden.



*Abb. 11:* Tycho Brahe mit seinem eindrücklichen Schnurrbart, der im National Museum in Prag aufbewahrt und in der letzten Dekade des 20. Jahrhunderts forensisch untersucht wurde.

Unbestritten hatte Harriot eine hervorgehobene Position (Kenntnis der Indianersprache) in den Kolonialexpeditionen durch Sir Walter Raleigh bekleidet. Zunächst gab es zwischen den englischen Roanoke Kolonialisten und den eingeborenen Secotan Indianern in «Virginia» ein durch gegenseitigen Respekt geprägtes gutes Einvernehmen. Es ist weiterhin belegt, dass 1586 ein Silberpokal eines Kolonialisten verschwand, wofür die Siedler die Indianer verantwortlich machten. Danach kam es zunächst zu einer Strafaktion der Engländer gegen die Indianer. Die Feindseligkeiten eskalierten, und MORISON (1971) schreibt in seinem preisgekrönten zweibändigen Geschichtswerk «Die Europäische Entdeckung Amerikas», dass die Siedler präventiv die Indianer angriffen. Der Indianer Häuptling Wingina floh in einen Wald und wurde dort nach einer Verfolgung von Harriot und Nugent getötet und enthauptet. Für den Ablauf der Ereignisse an diesem 1. Juni 1586 gibt es nur einen schriftlichen Augenzeugenbericht (Ralfe Lane). Darin wird Harriot aber nicht als «Mörder» erwähnt, sondern nur Nugent mit einem nicht weiter spezifizierten stellvertretenden Anführer («deputie propst»). KAHR (2011) versucht zu beweisen, dass es sich bei dem «deputie propst» keinesfalls um Harriot gehandelt haben kann. Er fasst seine Arbeit mit der Feststellung zusammen, dass es keine Beweise für Mordbeschuldigungen gegenüber Kepler und Harriot gibt.

### Die symmetrische Gesetzmässigkeit der Kristallflächen

In der Antike hatte Plinius noch geschrieben, dass die sechseckige Form der Schneekristalle rätselhaft sei. Mit dem Beginn der Neuzeit versucht man in der mineralogischen Kristallographie dieses Geheimnis zu lüften und sucht zunächst nach Gesetzmässigkeiten unter den Kristallflächen innerhalb einer Kristallart.

**Nicolaus Steno(nis)** (Latinisierung von **Niels Stensen**), geb. 1638 in Kopenhagen, Königreich Dänemark, gest. 1686 in Schwerin, Herzogtum Mecklenburg, war ein dänischer Arzt, Anatom und Naturforscher, später katholischer Priester und Bischof. Wilhelm von Humboldt bezeichnete ihn als «Vater der Geologie». Er wurde 1988 durch Papst Johannes Paul II. seliggesprochen.

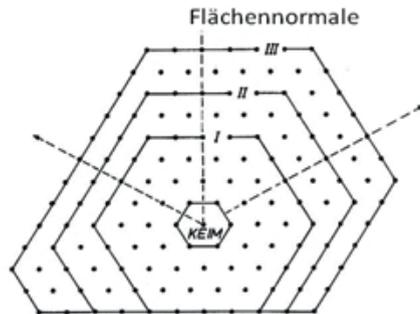


Abb. 12a: Links – Nicolaus Steno, idealisierte Kopie von 1868 nach einem Ölgemälde kurz vor seinem Tod in Schwerin. Abb. 12b: Rechts – Stilisierte Darstellung des Kristallwachstums eines hexagonalen Keims zu einer verzerrten Form, bei der aber die Winkel zwischen den Flächennormalen gleichbleiben.

Als Sohn eines Goldschmieds gehörte Nicolaus Steno einer gehobenen sozialen Schicht an und wurde zur Ausbildung auf die beste Schule des Landes, eine Lateinschule, geschickt. Schon als Junge soll Steno acht Sprachen beherrscht haben. Im Alter von 18 Jahren absolvierte er ein dreijähriges Medizinstudium an der Kopenhagener Universität.

Bei der Sektion eines Schafkopfes entdeckte er schon 1660 die Ohrspeicheldrüse. Seine Vorlesungen und anatomischen Demonstrationen machten ihn in ganz Europa berühmt. Auf ihn geht auch das Wissen zurück, dass das Herz ein Muskel ist.

1666 wurde Steno Leibarzt des Ferdinand II. von Medici in Florenz, der grosszügig seine Forschungstätigkeit unterstützte. Innerlich durch die Zersplitterung der reformierten Kirche aufgewühlt und beeindruckt durch die hohe Religiosität der Italiener zur katholischen Kirche, beschäftigte er sich intensiv mit theologischen Fragestellungen, bevor er in einem Zustand innerlicher Leere 1668 eine dreijährige geologische Forschungsreise durch Südeuropa unternahm und schliesslich wieder nach Florenz zurückkehrte.

Während seiner geologischen Forschungsreise erkannte er in Fossilien urzeitliche biologische Relikte, die bis dahin für Zufallsprodukte durch die Laune der Natur («*Lusus naturae*») gehalten wurden. Mit seiner 1667 erschienenen Schrift «*Canis carchariae dissectum caput*» identifizierte er die sogenannten «Zungensteinen» als fossile Haifischzähne. Mit der Erkenntnis der stratigraphischen Grundgesetze und der Theorie zur Entstehung der Sedimentgesteine und ihrer anschließenden Deformation leistete er einen zentralen Beitrag zur Entwicklung der Geologie als moderne Wissenschaft.

Bei der Untersuchung von Quarzkristallen entdeckte Steno das **Gesetz der Winkelkonstanz**, also die Tatsache, dass symmetrisch äquivalente Kristallflächen immer im selben Winkel zueinanderstehen, und zwar unabhängig von ihrer Grösse oder Form. Mit anderen Worten, der Winkel zwischen den Flächennormalen ist konstant (Abb. 12). Er postulierte dies als eine Kristalleigenschaft und legte damit das Fundament für die moderne Kristallographie.

1674 wurde er der Erzieher des Erbprinzen in Florenz und ein Jahr später als katholischer Priester auch Beichtvater und Seelsorger der Medici. 1685 wurde er nach Schwerin gerufen. Als einfacher Priester ohne bischöfliche Insignien kümmerte er sich um die kleine Gemeinde, bevor er dort 48-jährig wahrscheinlich an einem Gallenleiden verstarb. Laut Zeitzeugen zeichnete er sich in allen Wirkungsstätten durch Liebenswürdigkeit und Bescheidenheit, aber auch mit klaren Forderungen an eine einfache Lebensführung aus, was 1988 zu seiner Seligsprechung führte.

Das Gesetz der Winkelkonstanz wurde auch unabhängig von einem weiteren Universalgelehrten entdeckt. **Domenico Guglielmini** (1655–1710) studierte in Bologna Medizin und Mathematik. Er wurde vor allem durch seine hydrometrischen Studien und Untersuchungen über das Fliessverhalten zur Vermeidung von Überschwemmungen von Flüssen in der Gegend von Bologna bekannt. Zusätzlich wies er als Mediziner kristalline Salze im Blut nach und klärte die Natur der Blutgerinnsel. Mit Hilfe mikroskopischer Kristallisationsexperimente an Salzen bestimmte er die «Kristallform» und beobachtete die **Konstanz der Flächenwinkel** (entsprechend der Beobachtung von Steno beim Quarz). Er folgerte, dass dieselbe Substanz immer die gleiche «Kristallform» aufweist. GUGLIELMINI (1707) führte diese Eigenschaft auf die Existenz von «Molekularkräften» zurück. Er gilt daher mit Romé de L'Isle und Haüy als einer der Väter der Kristallographie. Im Alter von 54 Jahren verstarb Guglielmini an einer Hirnblutung und wurde in der Kirche von San Massimo in Padua beigesetzt.



Abb. 13: Domenico Guglielmini, Stich von C. Rampoldi, 1821.



Abb. 14: Prismatische Calcitkristalle (Indiana, USA) (Foto: Olaf Medenbach).

Die Denkweise, dass eine «Kristallform» durch stufenweise Verringerung der aufeinanderfolgenden Schichten bis zu den «integrierenden Molekülen» reduziert werden kann, wird allgemein Haüy zugeordnet (siehe unten), der dies auch zu seinem wissenschaftlichen Lebenswerk entwickelt hat. Die Erwähnung von Bergman in diesem Zusammenhang soll aber verdeutlichen, dass diese Idee bereits geboren war und dem Zeitgeist entsprach (siehe WHEWELL [1837] UND SCHRAUF (1866)). In seiner Arbeit «De formis crystallorum, praesertim e spatho ortis» zeigte BERGMAN (1773), dass ein hexagonales Prisma eines Calcitkristalls von einem rhomboedrischen Keim durch Aneinanderreihung von Rhomboedern erhalten werden kann.



Abb. 15a: Links – Torbern Bergman, schwedischer Naturwissenschaftler. Abb. 15b: Rechts – Submillimetergrosse Verwachsungen von dipyramidalen Metatorbernitkristallen in einer Druse aus der Les Montmins Mine, Auvergne, Frankreich (Kristallgrösse ca. 0.1 mm).

**Torbern Olof Bergman** (1735–1784) war an der Universität Uppsala ein bedeutender schwedischer Professor für Physik, Chemie und Pharmakologie, der auch als Begründer der analytischen Chemie gilt. Nach ihm ist das Uranmineral Torbernit  $\text{Cu}[\text{UO}_2|\text{PO}_4]_2 \times 10\text{--}12\text{H}_2\text{O}$  und dessen Entwässerungsprodukt Metatorbernit  $\text{Cu}[\text{UO}_2|\text{PO}_4]_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$  benannt.

Bereits **Christiaan Huygens** (1629–1695), ein niederländischer Astronom, Mathematiker und Physiker, der Begründer der Wellentheorie des Lichtes («*Traité de la lumière*»), vertrat die Überzeugung, dass sich sowohl die ausgeprägte Spaltbarkeit als auch die hohe beobachtete Doppelbrechung des Kalkspats durch Stapelung von kleinen unsichtbaren Teilchen («Kalkspatmolekülen»), beschrieben als Rotationsellipsoide mit komprimierter Achse, zu einem makroskopischen Calcitkristall erklären lassen (HUYGENS, 1690). Die abgeflachten Rotationsellipsoide erinnern in ihrer Form an eine optisch negative einachsige Indikatrix. Es war auch Huygens Idee damit zum Ausdruck zu bringen, dass der Brechungsindex entlang der dreizähligen Achse klein, senkrecht dazu aber gross ist. In der deutschen Übersetzung der «*Traité de la lumière*» = «Abhandlung über das Licht» (HUYGENS, 1890) findet man im Kapitel V: «Über die eigenthümliche Brechung des isländischen Spaths» einen Abschnitt mit dem Titel: «*Wahrscheinliche Vermuthung über den inneren Aufbau des isländischen Spaths und die Gestalt seiner Theilchen.*»

Der Begriff «Kristallographie» wurde erstmals 1723 lateinisch («*Crystallographia*») vom Luzerner Arzt **Moritz Anton Capper** (1685–1769) verwendet; allerdings nicht im heutigen Sinn. In seinem Buch «*Crystallographia historica, physica, medica*», das als Manuskript nur fragmentarisch erhalten ist, beschreibt er die Erscheinungsformen, Eigenschaften und Vorkommen des Bergkristalls (WEBER, 1923). Nach seinen eigenen Angaben wurde das Buch zu lang, so dass er keinen Verleger fand. Teile dieses Buches wurden in verschiedenen Zeitschriften publiziert.



Abb. 16: M.A. Cappeler, Druck nach einem Gemälde in der «Porträtgalerie merkwürdiger Luzerner» im Lesezimmer der Luzerner Bürger-Bibliothek (WEBER, 1915).

Ausserdem liess er einen «Prodromus (Vorläufer) Crystallographica» drucken (entspricht etwa Kapitel 4 des Manuskripts). Wir lernen von Cappeler sinn- gemäss (WEBER, 1923): «Bei den alpenbewohnenden Schweizern, die den Bergkristall zu suchen pflegen, heisst er wegen seines Funkels auch Strahl oder Strahlstein». Ausserdem führt Cappeler eine andere Namensableitung für *Crystallus* ein. Der Begriff soll angeblich von *crysalos* abstammen, was bedeutet

«durch Kälte und Frost wie Eis verdichtet». Dies erinnert sehr an die Doppeldeutigkeit von *Crystallus*, die wir bereits von Plinius kennen. Zum Thema Streifung (Striation) von Prismenflächen beim Quarz glaubt er zu erkennen: «Die Vertiefung der einen Fläche grenzt an die Erhabenheit der benachbarten Fläche.» Zum Thema «Heimat des Bergkristalls» (*patria crystalli*) schreibt er:

*«In keinem Land fehlen Bergkristalle, ihre eigentliche Heimat ist aber auf den hohen Alpengipfeln der Schweiz... Das Gestein, aus dem die kristallerzeugenden Berge bestehen, ist bei uns Schweizern als Geissbergstein bekannt, vielleicht deswegen, weil die Berge so steil sind, dass nur die Geissen, kaum aber die Menschen darauf herumklettern können... Wie bei den künstlichen Kristallen finden wir die grössten Kristalle, wo der Hohlraum weiter und die zur Kristallbildung notwendige Stoffmenge ausgiebiger ist. Diese Kristallhöhlen nennen die Strahler Öfen (manchmal auch Hafen oder Keller genannt).»*

Cappeler gibt ein eindrückliches Bild über den Beruf und die Arbeitsweise eines Strahlers. Die wichtigsten Quarzvorkommen werden in aller Einzelheit diskutiert und dokumentiert (z. B. Kristallhöhle Zinggenstock, Grimsel). Kristallkluftanzei-

chen werden beschrieben, das Ausbeuten einer Kluft, vom Wegebau bis zur Kristallbergung, über Sprengung und Klufterweiterung, mit allen notwendigen Werkzeugen detailliert wiedergegeben.

Ungefähr 100 Jahre nachdem Steno das Gesetz der Winkelkonstanz für die Flächen des Quarzes formulierte, beginnt man jetzt die Gesetzmässigkeiten, die für unterschiedliche Kristallarten gefunden wurden, zu systematisieren. **Jean-Baptiste Louis Romé de L'Isle** (1736–1790) war ein französischer Mineraloge und gilt als einer der Mitbegründer der Kristallographie. 1761 kam er in Indien als



Abb. 17: Jean-Baptiste Louis Romé de l'Isle (1736–1790).

Offizier im Französisch-Englischen Kolonialkrieg in englische Gefangenschaft, wurde nach China deportiert und kehrte 1764 nach Frankreich zurück. Beeinflusst durch seine Zeit in Indien und China interessierte er sich für Naturkunde.

Inspiziert durch die Klassifizierung von Pflanzen und Lebewesen durch Carl von Linné versuchte Romé de L'Isle, reguläre Eigenschaften auch auf Mineralien zu übertragen. Aufbauend auf seinem «Essai de Cristallographie» von 1772 postuliert ROMÉ DE L'ISLE (1783) die Winkelkonstanz für Kristalle jeglicher Art. Zusammen mit seinem Assistenten Carangeot erfand er um 1780 das Anlegegoniometer für verbesserte Winkelmessungen an Kristallen (*Abb. 18*). Diese Messungen dokumentiert er für mehr als 500 reguläre «Kristallformen» (allein 30 für Calcit), die den entsprechenden Mineralarten zugeordnet wurden. Romé de L'Isles systematische Messungen und der daraus abgeleitete Beweis des Gesetzes der Winkelkonstanz sind das erste Beispiel für systematisches, methodisches Vorgehen in der Kristallographie. Insofern kann Romé de L'Isle als Begründer der wissenschaftlichen Kristallographie gelten.



Von ihm stammt auch die heute allgemein bekannte Beobachtung, dass NaCl aus einer harnstoffhaltigen Lösung nicht in Form von Würfeln, sondern als Oktaeder auskristallisiert. Nach Romé wurde das Mineral Roméit  $(\text{Ca,Fe})_2(\text{Sb,Ti})_2(\text{O,OH,F})_7$  (Pyrochlor Strukturtyp) benannt.

*Abb. 18:* Carangeot-Typ Anlegegoniometer zur Vermessung von Kristallflächen der Firma Stoe um 1900. (Foto Olaf Medenbach)

**William Hyde Wollaston** (geb. 1766 in Norfolk, England, gest. 1828 in London) war ein englischer Arzt, Physiker und Chemiker, der unter anderem 1803 die chemischen Elemente Palladium und Rhodium entdeckte. Er konstruierte ein optisches Goniometer (*Abb. 19*), mit dem die Reflexion eines Lichtstrahls an Kristallflächen verwendet wurde, um die Position von zueinander geneigten Kristallflächen zu bestimmen (WOLLASTON, 1809). Der Kristall wurde auf eine drehbare horizontale Achse mit Winkelgraduierung justiert und gedreht, bis die Reflexionsbedingungen eines Lichtstrahls an der Oberfläche des Kristalls erfüllt waren. Ein weit verbreitetes Nachfolgegerät für die Vermessung von Kristallflächen war das 1893 von Victor Goldschmidt entwickelte Zweikreisgoniometer, in dem die Lichtquelle und das Beobachtungsfernrohr für die Reflexion bereits integriert waren. Wollaston wurde für seine wissenschaftlichen Leistungen zur optischen Vermessung von Kristallen bereits 1818 durch den Mineralnamen Wollastonit, ein Pyroxenoid der Zusammensetzung  $\text{CaSiO}_3$  geehrt.



Abb. 19a,b: Optische Reflexionsgoniometer. Abb. 19a: Links – Wollaston-Typ Reflexionsgoniometer der Firma Dubosc (Paris, Mitte 19. Jahrhundert) mit horizontaler Drehachse. Der Kristall wird auf die mit K gekennzeichnete Halterung justiert und durch Drehen der Mess-Spindel wird ein Lichtstrahl von einer externen Quelle auf der Kristallfläche zur Reflexion gebracht und der Reflexionswinkel notiert. Abb. 19b: Rechts – Goldschmidt-Typ Zweikreisgoniometer mit integrierter Lichtquelle und Beobachtungsfernrohr. (Fotos: Olaf Medenbach)

Die Entwicklung eines optischen Reflexionsgoniometers zu Beginn des 19. Jahrhunderts ist auch deshalb bemerkenswert, da erst 1814 die öffentliche Gasbeleuchtung eingeführt wurde, und der US-amerikanische Erfinder Thomas Ava Edison (1847–1931) erst 1880 das Basispatent für die elektrische Glühbirne erhielt. Das Wollaston-Refraktometer wurde ursprünglich entweder mit Kerzenlicht oder dem durch das Fenster einfallende Sonnenlicht verwendet. Das Reflexionssignal wurde auf einer weissen Wand oder der Decke des Raumes beobachtet.

Zum Ende des 18. Jahrhunderts hat sich auch die Mineralogie im deutschsprachigen Raum von einer beschreibenden Disziplin zu einem eigenständigen Wissenschaftszweig entwickelt. **Carl Abraham Gerhard** (1738–1821), Gründer und Professor für Mineralogie und Bergbau an der Berliner Bergakademie, gab in seinem Lehrbuch folgende Definition der Mineralogie (GERHARD, 1781):

In einem erweiterten Sinn umfasst die Mineralogie folgende Aufgaben:

- Die Bestimmung der mineralischen Körper, ihrer Natur, ihrer allgemeinen Eigenschaften und ihrer Entstehung.
- Die Untersuchung ihrer Lagerstätten.
- Die Erforschung der Art und Weise wie sie in diesen Lagerstätten erscheinen.
- Die Untersuchung der Kennzeichen, die sie voneinander unterschieden.
- Die Methodik ihre Konzentration zu bestimmen.

Im ausklingenden 18. Jahrhundert hat Latein, zumindest in dem hier behandelten Bereich der Naturwissenschaften, als universale Wissenschaftssprache ausgedient. Französisch, Englisch, Deutsch und Russisch dominieren ab jetzt die Fachliteratur.

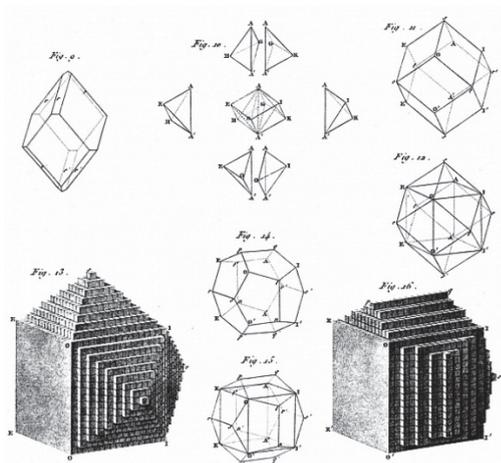


Abb. 20a: Links – René Just Haüy, Gemälde von Ambroise Tardieu (1788–1841); Abb. 20b: Rechts – Beispiel aus Haüys (1801) «Traité de Minéralogie» zum Aufbau der Kristalle durch «integrierende» Moleküle.

**René-Just Haüy**, auch Abbé Haüy (geb. 1743 in Saint-Just-en-Chaussée, gest. 1822 in Paris), war der Sohn des Webers Just Haüy. Er hatte einen jüngeren Bruder, Valentin Haüy, der als Blindenpädagoge bekannt wurde. Seine schulische Ausbildung erhielt René-Just zunächst am Collège de Navarre (klassische Sprachen und Naturwissenschaften), später am Collège du Cardinal Lemoine. Dort studierte er ausserdem Botanik und später Mineralogie und wurde auch am gleichen Collège zunächst Dozent, dann geweihter römisch-katholischer Priester und Professor.

Es klingt wie eine Legende, wenn berichtet wird (KUNZ, 1918; BLACK, 1918), dass ihm 1784 ein Calcitkristall zu Boden fällt und in hunderte Fragmente zerbricht. Haüy erkennt, dass alle Bruchstücke dieselbe Form besitzen (Rhomboeder) und leitet daraus seine Theorie ab, dass Kristalle aus kleineren Einheiten (integrierenden Molekülen) aufgebaut sind, die dieselbe Form haben wie der Kristall selbst (Abb. 20). Nach 20-jähriger Tätigkeit am am Collège du Cardinal Lemoine gibt er seine dortige Professur auf, um sich ganz der Mineralogie zu widmen. Während der Französischen Revolution wurde er 1792 inhaftiert, da er den Verfassungseid verweigerte und wäre wahrscheinlich wie viele seiner Zeitgenossen unter der Guillotine umgekommen, wenn nicht ein Schüler und Freund für ihn interveniert hätte (Zeitgenössischer Ausspruch: «*Es ist besser, einen sturen Priester zu schonen als einen harmlosen Gelehrten umzubringen*»). 1794 wird er Kurator am Cabinet des Mines und Physikprofessor an der Ecole Normale. 1802, unter Napoleon Bonaparte, wird er zum Professor für Mineralogie am Muséum national d'histoire naturelle berufen und Gründer des Musée de Minéralogie an der École nationale supérieure des mines de Paris. Nach der Rückkehr Napoleon Bonapartes aus dem Exil auf Elba und seinem triumphalen Einzug in Paris im Frühjahr 1815 beförderte

er Haüy zu einem Ritter der Légion d'Honneur (Ehrenlegion). Aber bereits wenig später wurde er durch die Restaurationsregierung seiner Ämter und Titel enthoben, und seine Pension wurde ihm abgesprochen. 1822 verstarb er verarmt. Zur Würdigung seiner Leistungen ist sein Name einer der 72, die in goldenen Buchstaben oberhalb des Hauptbogens des Eiffelturms hervorgehoben werden. Ausserdem wurde schon 1807 das Mineral Haüyin (*Abb. 21*) aus der Sodalithgruppe nach ihm benannt (BRUUN-NEERGARD, 1807).

### Französische Revolution (1789–1794)

Der Kampf für bürgerliche Freiheitsrechte und für die Schaffung einer konstitutionellen Monarchie kennzeichnet eine erste Phase (1789–1791). Ein Dekret der Nationalversammlung vom 27. November 1790 schrieb allen Priestern den Eid auf die neue Verfassung vor. Papst Pius VI. verbot den Eid bei Strafe der Exkommunikation. Nur knapp die Hälfte der Geistlichen, hauptsächlich aus dem niederen Klerus, leistete den Eid, der aber von Abbé Haüy verweigert wurde.

Angesichts der inneren und äusseren gegenrevolutionären Bedrohung wurde in der zweiten Phase (1792–1794) eine Republik mit radikaldemokratischen Zügen ausgerufen. Eine Revolutionsregierung verfolgte mit Mitteln des Terrors und der Guillotine alle «Feinde der Revolution».

In der Direktorialzeit (1795 bis 1799) behauptet eine von besitzbürgerlichen Interessen geleitete politische Führung die Macht nur mühsam gegen Volksinitiativen für soziale Gleichheit und gegen monarchistische Restaurationsbestrebungen.

**Restauration** (1814–1830) bezeichnet in der Geschichte Frankreichs die Zeit der Wiederherstellung der Bourbonenmonarchie. Unterbrochen wurde die Restaurationsepoche durch die Rückkehr Napoleon Bonapartes aus der Verbannung. Die Herrschaft Ludwigs XVIII. und seines jüngeren Bruders Karl X. war von Konflikten zwischen ultraroyalistischen und bürgerlich-liberalen Kräften geprägt.

Wahrscheinlich inspiriert durch die Erkenntnisse, die Haüy über den Aufbau von Mineralien durch die Bruchstücke (integrierende Moleküle) des zerstörten Calcitkristalls erlangte, kombiniert mit seinem profunden Wissen aus der Botanik, verfasste er eine vierbändige «*Traité de Minéralogie*» (HAÜY, 1801). Damit betrat er in vielfacher Hinsicht Neuland, indem er neue Kriterien zur Identifizierung von Mineralien festlegte und eine erste «moderne» systematische Nomenklatur entwickelte (GRATACAP, 1918). Bereits 1789 verfasste **Abraham Gottlob Werner**, der seit 1775 als Inspektor und Lehrer der Mineralogie an der Bergakademie in Freiberg wirkte, eine systematische Mineral-Klassifikation, die neben Mineralien auch Erden, Gesteine und organische Naturprodukte umfasste (WERNER & HOFFMANN, 1789;



Abb. 21: Haüy aus Mendig in der Eifel, Rheinland-Pfalz (Foto Frédéric Hède, Kristallgröße: 1 mm).

WERNER, 1817). Darin wurde, wie bei Haüy, die chemische Zusammensetzung zur Grundlage der Klassifikation und Unterscheidung der Mineralarten. Zusätzlich werden bei Haüy aber Zuordnungen durch die Geometrie der Kristalle unterstützt. Basierend auf seiner Theorie der integrierenden Moleküle definiert er: «Die primitive Form ist ein Teilchen feststehenden Umrisses, das symmetrisch alle Kristalle der gleichen Mineralart aufbaut» und folgert: «Kristallflächen sind natürliche Verbindungsebenen definiert durch die mechanische Unterteilung dieser Kristalle. Die Flächenwinkel können somit berechnet und mit einem Binokular gemessen werden.» Diese Flächenwinkel umfassten auch diejenigen, die Spaltflächen zueinander aufweisen. Zusätzliche Kriterien waren das spezifische Gewicht, die Härte, Lichtbrechung, der qualitative Glanz wie glasig, fettig, perlmuttartig usw. Auch physikalische Eigenschaften wie Pyroelektrizität und Phosphoreszenz werden berücksichtigt. Reaktionen mit Säure und als Folge von Wärmebehandlung werden ebenfalls aufgezählt. Die Rolle der Farbe, die noch bei Plinius und Albertus Magnus prominent war, wird explizit in den Hintergrund gerückt, weil sie als variabel, flüchtig und möglicherweise artfremd für den spezifischen Typ eines integrierenden Moleküls beurteilt wird. Farbe und Durchsichtigkeit fungieren nur als Nuancen,

die zum Gesamtbild beitragen. Industrielle Anwendungen und dem Zeitgeist entsprechend therapeutischer Wert werden ebenfalls erörtert, ebenso wie die wichtigsten Lokalitäten jeder Mineralart. Nach Erarbeitung dieser sehr umfassenden Identifizierungskriterien erscheint die vorgeschlagene Klassifikation für uns heute doch sehr rudimentär.

Es erfolgt eine Unterteilung in 4 Klassen:

1. *Substances acidifères composées d'un acide uni à une terre ou à un alcali, et quelquefois à un et à autre* (Salze: z. B. : Karbonate, Sulfate, Nitrate, Phosphate, Arsenate, Borate) mit drei Unterordnungen

1.1 *Substances acidifères terreuses* (Erdalkalisalze)

1.2 *Substances acidifères alcalines* (Alkalisalze)

1.3 *Substances acidifères alcalino-terreuses* (Alkali-Aluminiumsalze: Alaun, Cryolith)

2. *Substances terreuses* (erdige Substanzen: diese Klasse umfasst vor allem Silikate und Aluminiumoxide wie Spinell, Korund und sogar (fälschlicherweise) das Titanoxid Anatas. Titanoxide sind eigentlich in Klasse 4.3 zusammengefasst)

3. *Substances combustibles non métalliques* (brennbare nicht metallische Substanzen)

3.1 *Simples* (Anthrazit, Diamant)

3.2 *Composées* (Bitumen)

4. *Substances métalliques* (metallische Verbindungen, beginnend mit den reinen Metallen, gefolgt von Legierungen, Metalloxiden, Metallsulfiden und Metallsalzen usw. Die Art der Metalle wird in drei Ordnungen untergliedert

4.1 *Non oxydables immédiatement* (nicht leicht oxidierbar, z. B.: Platin, Gold, Silber)

4.2 *Oxydables et réductibles immédiatement* (oxidierbar und leicht reduzierbar: Quecksilber und seine Verbindungen.)

4.3 *Oxydables, mais non réductibles immédiatement* (oxidierbar aber nicht leicht reduzierbar: Blei, Nickel, Kupfer, Eisen, Zinn, Zink, Wismut, Kobalt, Arsen, Mangan, Antimon, Uran, Molybdän, Titan, Tellur, Chrom).

Ein zusätzlicher Anhang umfasst Mineralien, die nicht genügend untersucht waren, um sie einer seiner Klassen zuzuordnen: z. B. Amiant (feinfaseriger Aktinolith?), Aragonit, Anhydrit, Diaspor, Sepiolith, Jade, Prehnit, Lepidolith, Turmalin, die Zeolithe und weitere heute bekannte Mineralien.

Wenn auch chemische Mineralklassifikationen bereits vor derjenigen von Haüy (1801) existierten, z. B. WERNER (1789, 1817), KARSTEN (1791) und eine geometrische Ordnung bereits bei Romé de L'ISLE (1783) vorgeschlagen wurde, galt das System von Haüy generell als überlegen, weil es chemische, geometrische und physikalische Kriterien umfasste. Kritische Vergleiche der unterschiedlichen Klassifizierungssysteme finden sich z. B. bei BERZELIUS (1815), LEONHARD ET AL. (1817) und JAMESON (1820).

### *Kritik und Erweiterung von Haüys Model der integrierenden Moleküle*

Haüys Theorie der Kristallstruktur basierend auf den integrierenden Molekülen wurde grundlegend modifiziert. Aber seine Theorie ermöglichte ihm, zu einer Erkenntnis zu gelangen, die man auch heute als eines der wichtigsten Gesetze der klassischen Kristallographie bezeichnet: Jede Kristallfläche lässt sich durch drei ganze Zahlen beschreiben (MOSES, 1918).

Die Idee der integrierenden Moleküle implizierte für Haüy (KUBBINGA, 2012), dass die chemische Individualität einer Substanz auf den jeweiligen integrierenden Molekülen beruht, die aus einer bestimmten Anzahl von Atomen verschiedener Arten bestehen und in einer spezifischen Weise angeordnet sind. Im damaligen Verständnis waren Atome kugelförmig und alle gleich gross. Die Moleküle waren sehr klein, aber wie klein war der Phantasie überlassen. Ausserdem musste die Symmetrie der Moleküle einen Bezug zur makroskopischen Symmetrie des Kristalls besitzen.

Das oben besprochene Individualitätsprinzip erforderte auch, dass z. B. Mineralien mit verschiedener chemischer Zusammensetzung nicht die gleichen «Kristallformen» haben dürfen. Mit diesem Problem war Haüy bereits konfrontiert, als er in fossilen Muscheln die Koexistenz von Calcit und Siderit beobachtete. Er argumentierte, dass der Calcit dem Siderit als «Neuankömmling» seinen Stempel aufgedrückt habe (KUBBINGA, 2012). Ein weiteres Problem für Haüy und Zeitgenossen war die Existenz von zwei chemisch identischen Verbindungen unterschiedlicher Geometrie (z. B. Calcit und Aragonit, Pyrit und Markasit), was unter anderem als Widerspruch zur damaligen Doktrin der drei Aggregatzustände angesehen wurde.

**Eilhard Mitscherlich** (1794–1863), ein deutscher Chemiker und Mineraloge, war beim morphologischen Vergleich von Kaliumphosphat und Kaliumarsenat überrascht, dass beide Verbindungen identische «Kristallformen» aufwiesen (Isomorphie). MITSCHERLICH (1821) konstatierte:

*«Die gleiche Zahl von Atomen in der gleichen Weise angeordnet produziert identische Kristallformen. Daher ist die Kristallform unabhängig von der chemischen Art der Atome und ausschliesslich durch deren Anzahl und relativer Anordnung bestimmt.»*

Ein weiterer wichtiger Schritt basiert auf der Beobachtung von Mitscherlich, dass, wenn man Schwefel aufschmilzt und langsam auskristallisiert, sich eine andere neue Art (Modifikation) von Schwefelkristallen bildet (Dimorphie oder Polymorphie) als im Ausgangsmaterial. Zur Erklärung musste man sich jetzt nur eine andere Anordnung der Schwefelatome innerhalb der Moleküle vorstellen.

Die Schule von **Christian Samuel Weiss** (siehe unten) unterschied sich von Haüy vor allem dadurch, dass man einen makroskopischen Kristall als Ganzes durch ein Koordinatensystem beschrieb, das auch eine Definition von Kristallflächen erlaubte (KUBBINGA, 2012). Das heisst, die «primitive Form» oder die «integrierenden Moleküle» von Haüy wurden zur Klassifizierung überflüssig. Als **Bravais** und die Schü-

ler von Weiss (siehe unten) die 14 möglichen Punktgitter (Bravais-Gitter) definierten (Abb. 26) und ableiteten, vollzog sich der Schulterschluss zwischen der geometrisch-mathematischen Denkweise und der molekularen Theorie als deren Exponent Haüy gesehen wurde. Bravais Gitterpunkte dieser «modernen Kristallographie» sind nichts anderes als die Schwerpunkte der Moleküle (KUBBINGA, 2012).

### *Unterschiedliche Koordinatensysteme zur Klassifizierung*

Anfänglich noch Anhänger von Haüys Idee einer «primitiven Polyederform» als Baustein der Kristallstruktur, entwickelt WEISS (1809, 1815) auf der Grundlage der an unterschiedlichsten Kristallen auftretenden Kristallflächen und deren Achsenabschnittsverhältnissen rechtwinkelige Achsensysteme, womit die Lage jeder Fläche und sämtliche Richtungen definierbar werden. Zu bemerken ist (PERTLIK, 2006), dass auch «niedrigsymmetrische» (trikline und monokline) Kristalle in ein rechtwinkeliges Achsensystem («Orthogonalitätsdogma») gestellt werden. MOHS (1822, 1824) verwendet bereits die Kristallsysteme als Klassifizierungsprinzip für Mineralien.



Abb. 22: Christian Samuel Weiss 1810 nach einer Zeichnung von Jung.

**Christian Samuel Weiss** (1780–1856) war ein deutscher Mineraloge und Kristallograph. Er gilt als Begründer der geometrischen Kristallographie und stellte das Rationalitätsgesetz auf: Alle Kristallflächen und alle Kanten lassen sich durch rationale Indizes (Brüche ganzer Zahlen) darstellen. Nach seinem Studium in Leipzig und Freiberg habilitierte er 1803 in Leipzig, wo er

1808 auf den Lehrstuhl für Physik berufen wurde. 1810 folgte die Berufung auf die Professur für Mineralogie an die neue Friedrich-Wilhelms-Universität Berlin. Dort baute er den mathematischen Zweig der Mineralogie aus und machte sie zur Grundlage des Kristallaufbaus.



Abb. 23: Friedrich Mohs, Lithographie von Joseph Kriehuber, 1832.

**Carl Friedrich Christian Mohs** (1773–1839) war ein deutsch-österreichischer Mineraloge. Mohs studierte Mathematik, Physik und Chemie an der Universität in Halle (Saale) und der Bergakademie Freiberg. 1812 wurde Mohs zum Professor der Mineralogie am Joanneum in Graz berufen (Mohshärteskala). Ab 1817 über-

nahm er als Nachfolger seines Lehrers Abraham Gottlob Werner den Lehrstuhl an der Bergakademie Freiberg. Mohs entwickelte etwa gleichzeitig, aber nach eigenen Angaben unabhängig von Christian Samuel Weiss, ein Konzept der Kristallsysteme. 1826 folgte zunächst eine Berufung nach Wien. 1835 wurde Mohs als Bergrat an das Montanistikum nach Leoben berufen.

Der Schritt zur Beschreibung des späteren monoklinen und triklinen Systems, im Gegensatz zu Weiss mit schiefwinkligen Achsen, wird von NAUMANN (1824, 1826), FRANKENHEIM (1826) und GRASSMANN (1829) vollzogen. FRANKENHEIM (1826) ging von den Kristallsystemen nach WEISS (1815) aus, die er nach empirischer Betrachtung von diversen Polyedern in 32 Ordnungen unterteilte und somit als Erster die 32 Kristallklassen (= kristallographische Punktgruppen) definierte (BURCKHARDT, 1984; PERTLIK, 2006). NEUMANN (1823), ein ehemaliger Doktorand von Weiss, führte die stereographische Projektion zur Beschreibung der Kristallflächen ein, und Axel GADOLIN (1871), ein finnischer – russischer Mineraloge und Kristallograph in St.

Petersburg, verwendete als erster in seiner Ableitung der 23 Punktgruppen von den Kristallsystemen Stereogramme zur vereinfachten Darstellung der äusseren Symmetrie. Sein Vater Johan Gadolin war Entdecker des Elements Yttrium und ihm zu Ehren erhielt das Element Gadolinium seinen Namen. Das Mineral Gadolinit wurde ebenfalls nach Johan Gadolin benannt, weil er darin Yttrium entdeckte (also nicht wegen eines möglichen Gehalts an Gadolinium).

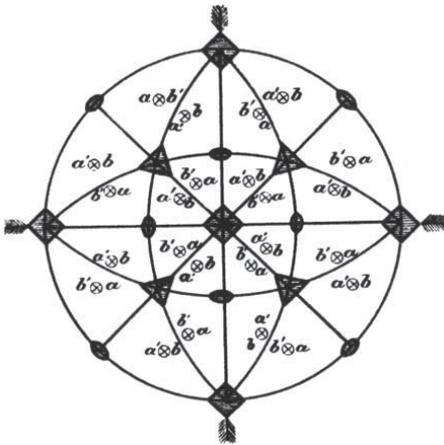


Abb. 24: Stereogramm der Symmetrieelemente der höchst symmetrischen Kristalltracht (Holohedrie) des kubischen Systems (GADOLIN, 1871).

### Beziehung zwischen geometrischer Symmetrie und optischer Symmetrie

Sir David Brewster (1781–1868) war ein Schottischer Naturwissenschaftler, der insbesondere durch seine wissenschaftlichen Leistungen im Bereich der Optik bekannt wurde und als Vater der optischen Mineralogie eingestuft werden kann. Nachdem der dänische Wissenschaftler und Arzt ERASMUS BARTHOLIN (1669) die Doppelbrechung am Kalkspat erkannte, was von HUYGENS (1690, 1890) physikalisch interpretiert und auch z. B. auf Quarz ausgeweitet wurde, konnte BREWSTER (1817–1820, 1818) nach der Entdeckung der unterschiedlichen Kristallsysteme die Beziehung zwischen optischer und geometrischer Symmetrie aufklären. Er benutzte dabei die mikroskopische Beobachtung der Kristalle im konoskopischen Strahlengang und beschrieb erstmals die optisch einachsige Indikatrix für die wirtelligen

Kristallsysteme (tetragonal, trigonal und hexagonal), während für das «prismatische System» (umfasste damals die heutigen Kristallsysteme triklin, monoklin und orthorhombisch) optische Zweiachsigkeit festgestellt wurde bzw. eine Indikatrix mit drei unterschiedlich langen Achsen. Die Zeolith-Mineralien Brewsterite-Ba und Brewsterite-Sr wurden zur Würdigung seiner wissenschaftlichen Leistungen benannt.

### Die Formen der Einheitszelle



**Auguste Bravais** (1811–1863), ein französischer Physiker und Kristallograph, beendete seine klassische Ausbildung am Collège Stanislas in Paris mit dem Abschluss 1827 und erhielt den ersten Preis in Mathematik. Auch an der École Polytechnique schnitt er anschliessend als einer der Besten ab. Darauf konnte er sich sein späteres Betätigungsfeld aussuchen und wählte zunächst die französische Marine. Nach verschiedenen akademischen Zwischenstationen wurde er 1845 Professor für Physik an der École Polytechnique in Paris und befasste sich

Abb. 25: Auguste Bravais (ca. 1850).

mit Kristallsymmetrie. BRAVAIS (1850) zeigte, dass es im dreidimensionalen Raum nur 14 Elementar- oder Einheitszellen der Kristalle gibt (Bravais-Gitter), die folgende Eigenschaften besitzen:

- Die Einheitszelle ist die einfachste sich wiederholende Einheit in einem Kristall.
- Gegenüberstehende Flächen einer Einheitszelle sind parallel.
- Die Kanten der Einheitszelle verbinden äquivalente Stellen.

In der Entdeckung der Bravais-Gitter hatte er, wie sich später herausstellte, Vorläufer in FRANKENHEIM (1826) und HESSEL (1830, 1897). Bravais war allerdings der erste, der einen strengen Beweis veröffentlichte und weite wissenschaftliche Aufmerksamkeit fand. Auch wenn heute nur der Name Bravais-Gitter verbreitet ist, lässt sich auch an diesem Beispiel zeigen, dass in den meisten Fällen der Ruhm einer scheinbar neuen Erkenntnis oder Erfindung eigentlich nicht einer Person oder Gruppe zukommt, sondern dass durch die Entwicklung der Wissenschaft «das Feld bestellt war», so dass an verschiedensten Orten ähnlich Erkenntnisse keimen konnten.

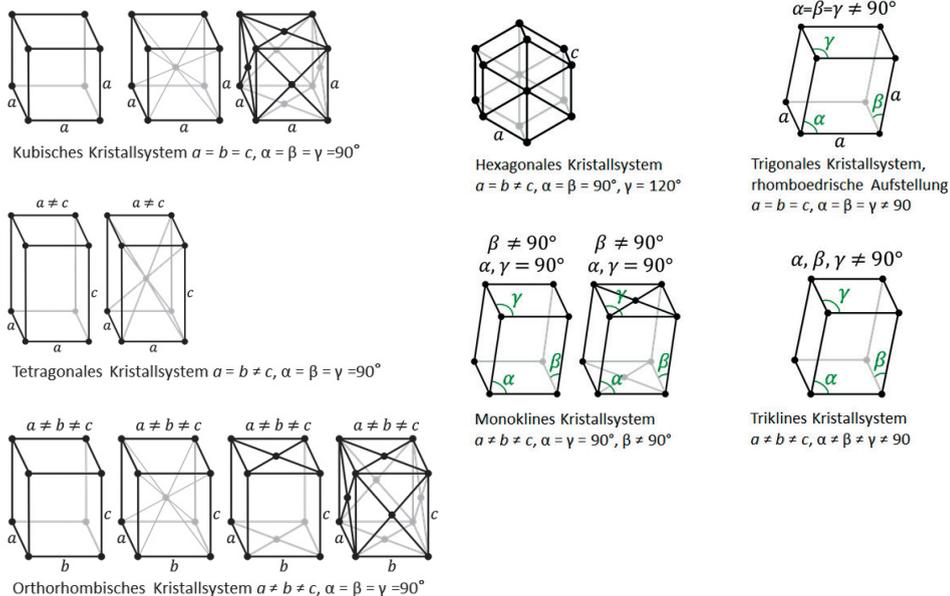


Abb. 26: Die 14 Bravais-Gitter sind eine Klassifikation der möglichen Translationsgruppen regelmäßiger Punktgitter. Die vier orthorhombischen Bravais-Gitter (von links nach rechts) werden als primitiv (P), innenzentriert (I), basiszentriert (C) und flächenzentriert (F) bezeichnet. In den verbleibenden 6 Kristallsystemen verringert sich die Anzahl der Bravais-Typen aus Gründen der Symmetrie, so dass ausser einem primitiven Gitter in folgenden Kristallsystemen noch zusätzliche Gittertypen auftreten: kubisch – innenzentriert und flächenzentriert; tetragonal – innenzentriert; monoklin – basiszentriert.

### Die Ableitung der Raumgruppen



Mit **Evgraf Stepanovich Fedorov** (1853–1919), einem russischen Mathematiker, Kristallograph, Mineraloge, Philosoph und Revolutionär, wurde Haüys molekulare Denkweise und Bravais' Definition des Gitters in der Kristallographie zu einem atomaren Konzept ausgeweitet. Mit der Ableitung der 230 Raumgruppen wird die theoretische Basis für die Beschreibung einer Kristallstruktur geschaffen. Es sei daran erinnert, dass das Periodensystem der Elemente erst 1869 vom Russen Dmitri Mendelejew (1834–1907) und wenige Monate später von dem Deutschen

Abb. 27: Evgraf Stepanovich Fedorov.

Lothar Meyer (1830–1895) aufgestellt wurde, und Niels Bohr erst 1913 das nach ihm benannte Atommodell entwickelte.

Fedorovs Vater, ein Armeeangehöriger, starb bereits in seiner frühesten Jugend und Evgraf Stepanovich besuchte eine Militärschule. Von klein auf war er an Geometrie interessiert und schon mit 16 begann er, ein Buch (FEDOROV, 1885) mit dem ins Deutsche übersetzten Titel «Grundlagen zur Untersuchung der Konfiguration» zu schreiben. SHAFRANOVSKII & BELOV (1962) verweisen auf seine Autobiographie und setzen den Beginn des Buches in das Jahr 1879. In der Zwischenzeit hatte sich Fedorov, der nebenbei ein hervorragender Violinist war, der revolutionären Organisation «Land und Frieden» verschrieben und soll dem bekannten Revolutionär P.A. Kropotkin geholfen haben, 1876 aus der Peter und Paul Festung in St. Petersburg zu fliehen. Ausserdem wird berichtet, dass er im Haus seines künftigen Schwiegervaters eine verbotene sozialistische Zeitschrift herausgegeben habe, die das existierende Sozialsystem kritisierte und die Vereinigung aller revolutionären Sozialisten zum Ziel hatte (GALIULIN, 2003). Man sagt, das habe seinen prägnanten Schreibstil gefördert.

Das unverwechselbare Charakteristikum seiner Geometrie war sein Ordnungskonzept. Darunter verstand er eine Anordnung von äquivalenten Bestandteilen, wobei jeder dieser Bausteine in der gleichen Art und Weise von anderen äquivalenten Bauelementen umgeben ist. Nur solche ideal kristallinen Systeme, so nahm er an, können ein energetisches Minimum besitzen. Entsprechende Gedankengänge haben wahrscheinlich Fedorov bewegt, am Gorny Institut (Bergbauinstitut) in St. Petersburg weiter zu studieren, wo er 1883 als Klassenbester abschloss (GALIULIN, 2003). Fedorovs zentrales Werk «Symmetrie realer Struktursysteme» (FEDOROV, 1891A) wurde auf Russisch gedruckt und enthielt eine vollständige Ableitung der Raumgruppen. Vorabdrucke wurden bereits 1890 an Freunde einschliesslich Schoenflies (siehe unten) versandt. Fedorov umschreibt sein Buch wie folgt (SHAFRANOVSKII & BELOV, 1962):

*«Es wird eine vollständige Ableitung realer Punktsysteme gegeben sowie eine Ableitung der unterschiedlichen Arten von Kristallstrukturen. Das Werk umfasst auch die Systeme von SOHNCKE (1876) und anderen als Spezialfälle, die hier einfache Systeme genannt werden. Jede Gruppe ist exakt durch eine algebraische Gleichung bestimmt.»*

Bereits wenige Jahre später folgte eine Serie von deutschen Artikeln (FEDOROV(V), 1892, 1894b, 1895, 1896) in der Zeitschrift für Kristallographie, die Konzept und Verständnis der Raumgruppen einem breiteren Fachpublikum verdeutlichen sollte.

Fedorovs Leben war nicht einfach. Selbst wenn er einer der wissenschaftlich herausstechendsten Persönlichkeiten am Gorny Institut war, hatte er dort zunächst keine permanente Anstellung und verbesserte seinen Lebensunterhalt durch geologische Kartiertätigkeiten. Nebenbei erfand er mit dem Universaldrehtisch einen Zusatz zum Polarisationsmikroskop, der dreidimensionale Winkelmessungen ermöglichte (FEDOROV(V), 1894a), und entwickelte bereits 1889 ein Zweikreis-Refle-

xionsgoniometer zur verbesserten Kristallvermessung (SHAFRANOVSKII & BELOV, 1962). 1905 wird Fedorov der erste gewählte Direktor des Gorny Instituts, was er als Lebensaufgabe bis zu seinem Tod 1919 auffasste.

Fedorov hinterliess auch als Anhänger des Perfektionismus (Streben nach Perfektion) einen philosophischen Nachlass: Während der Evolution wird Perfektion und Harmonie nur im Augenblick der Auflösung erreicht, um Platz für eine kommende harmonischere Generation zu schaffen. Wenn das Leben in vollem Schwung ist, können sich nur instabile Formen entwickeln. Die Kristallstruktur ist von einem Kern ausgehend so einzigartig regelmässig aufgebaut (maximale Harmonie und Perfektion), dass sie keine Mutationen kennt. Daher ist der Kristall auch ein Symbol des Todes (GALIULIN, 2003). Dies schliesst wiederum den Kreis, da schon im klassischen Altertum das Zerstören eines Kristalls als Zeichen des Unheils gesehen wurde.

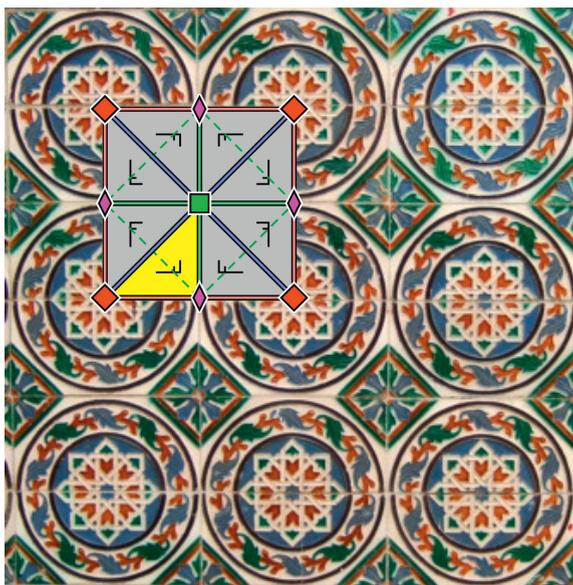


Abb. 28: Zum besseren Verständnis der Raumgruppen wird hier ein Beispiel der 17 ebene Gruppen (FEDOROV, 1891b) gezeigt. Das Kachelmuster besitzt die Symmetrie der Gruppe  $p4m$ . Im Einschub sind die Lagen der unterschiedlichen Symmetrieelemente eingezeichnet. Vierzählige Drehachsen: Quadrate; zweizählige Drehachsen: Rauten; doppelte Linien: Spiegellinien; gestrichelte Linien: Gleitspiegellinien. Die kleinste Einheit, die innerhalb des Musters durch Symmetrieelemente repetiert wird, ist gelb hervorgehoben.

Zur fast gleichen Zeit befassten sich weitere Wissenschaftler ebenfalls mit den Raumgruppen: **Leonhard Sohncke** (1842–1897) interessierte sich als Professor für Experimentalphysik am Polytechnikum zu Karlsruhe für Theorien der Kristallstruktur und erweiterte die von Bravais eingeführten 14 Punktgitter zu 65 Raumgruppen, die aber nur Symmetrieelemente der ersten Art (Drehung und Schraubung) enthielten. Dies ist deshalb von Bedeutung, da chirale enantiomerenreine chemische Substanzen nur in den Sohncke-Raumgruppen kristallisieren. Chirale (händige) Moleküle lassen sich z.B. durch Spiegelung nicht in sich abbilden, sondern verhalten sich wie die linke und rechte Hand. Solche Molekülpaare bezeichnet man als Enantiomere.



Abb. 29: Arthur Moritz Schoenflies.

**Arthur Moritz Schoenflies** (1853–1928), ein deutscher Mathematiker, wurde vor allem als theoretischer Kristallograph bekannt, der mit einem von Fedorov unabhängigen Ansatz ebenfalls die 230 Raumgruppen ableitete. Nach Schoenflies wurde das kubische Mineral Schoenfliesit  $\text{MgSn}(\text{OH})_6$  benannt. Seit 1889 bestand ein lebhafter Briefwechsel zwischen Fedorov und Schoenflies, in dem sie sich gegenseitig auf Fehler aufmerksam machten und Argumente austauschten, so dass letztendlich beide Wissenschaftler zum selben Endergebnis der 230

Raumgruppen gelangten, die im Gegensatz zu Sohncke auch Symmetrieeoperation der zweiten Art (Inversion und Spiegelung) enthielten. In seinem Buch vermerkte SCHOENFLIES (1891): *«Die Notwendigkeit die Sohncke'sche Theorie so auszubilden, wie es durch die reine Strukturtheorie im engeren Sinn geschieht, wurde wohl zuerst von E. Fedorov betont.»* Die Ansätze von Schoenflies und Fedorov sind grundsätzlich unterschiedlich. Während für Schoenflies das Problem vor allem ein interessantes Beispiel der Gruppentheorie, insbesondere für unendliche Gruppen, darstellt, sind für Fedorov die Raumgruppen Hilfsmittel zur Beschreibung von tatsächlichen Kristallstrukturen (SHAFRANOVSKII & BELOV, 1962). Im gleichen Jahr wie seine Ableitung der 230 Raumgruppen publizierte FEDOROV (1891B) auch den Beweis, dass nur 17 unendliche ebene Symmetriegruppen existieren.

Neben Fedorov und Schoenflies muss mit dem Engländer **William Barlow** (1845–1934) ein dritter Wissenschaftler erwähnt werden, der ebenfalls unabhängig 230 Raumgruppen ableitete (POPE, 1935). Wegen seines ererbten Reichtums konnte es sich Barlow leisten, sich ausschliesslich mit seiner Leidenschaft der Kristallographie zu beschäftigen. Seine Publikationen zu diesem Thema erfolgten allerdings deutlich später als die Artikel von Fedorov und Schoenflies (BARLOW, 1894, 1896). Trotzdem wurde Barlows Arbeit insbesondere im angelsächsischen Bereich häufig zitiert und auch ein Mineral, Barlowit  $\text{Cu}_4\text{BrF}(\text{OH})_6$ , wurde nach ihm benannt.

### Die Entdeckung der X-Strahlen

Das nächste Puzzleteil, das bei seiner zufälligen Entdeckung gar nichts mit Kristallen zu tun hatte, waren kurzwellige elektromagnetische Strahlen, die im deutschsprachigen Raum nach ihrem Entdecker Röntgenstrahlen und von Röntgen selbst sowie im internationalen Sprachgebrauch, wegen ihrer anfänglich unbekannteren Natur, X-Strahlen genannt wurden.

**Wilhelm Conrad Röntgen** (geb. 1845 in Lennep, heute ein Stadtbezirk von Remscheid (nahe Düsseldorf), gest. 1923 in München) war ein deutscher Physiker, der 1895 die Röntgenstrahlen entdeckte und dafür 1901 als erster einen Nobelpreis für Physik erhielt. Ihm zu Ehren trägt auch das Karbonatmineral Röntgenit-(Ce)  $\text{Ca}_2(\text{Ce},\text{La})_3(\text{CO}_3)_5\text{F}_3$  seinen Namen. Sein Vater war Tuchfabrikant und zog 1848 mit der Familie aus wirtschaftlichen Gründen in die benachbarten Niederlande. Wilhelm Conrad, der einzige Sohn, besuchte die Schule in Utrecht. Angeblich soll er dort kurz vor dem Abitur eine Karikatur seines Klassenlehrers gezeichnet haben, was disziplinarisch mit einem Schulverweis bestraft wurde. Er hatte also keinen Schulabschluss. Als Gasthörer an der Universität Utrecht erfuhr er von seinen Kommilitonen, dass man an der ETH-Zürich Maschinenbau ohne Abitur, aber nach bestandener Aufnahmeprüfung studieren konnte. Dort erhielt er 1868 ein Diplom als Maschinenbauingenieur, was ihn berechtigte, ein Doktoratsstudium in Physik an der Universität Zürich zu beginnen, das er 1869 mit der Promotion «Studien über Gase» abschloss. Er folgte dann seinem Doktorvater an die Universität Würzburg, wo ihm eine Habilitation wegen des fehlenden Abiturs verweigert wurde. Ein geschichtlicher Zufall kam ihm zu Hilfe. Nach dem Deutsch-Französischen Krieg (1870–1871) fiel Elsass-Lothringen an Deutschland. Strassburg und die dortige Universität waren jetzt deutsch aber noch mit französischen Zulassungsrichtlinien, ohne Notwendigkeit eines Abiturs als Schulabschluss. 1874 habilitierte Röntgen in Strassburg. Es folgte eine Lehrtätigkeit in Hohenheim, Strassburg und Giessen, bis er 1888 zum Ordinarius für Experimentalphysik in Würzburg berufen und dort 1893/94 zum Rektor der Universität gewählt wurde, also an der gleichen Universität, die ihm 20 Jahre zuvor die Habilitation versagt hatte.



Abb. 30a: Links – Wilhelm Conrad Röntgen, 1900. Abb. 30b: Rechts – Zeitgenössische Röntgenaufnahme einer Hand mit Ring.

Nachdem Röntgen in seiner Dissertation bereits über Gase gearbeitet hatte, umfasste sein aktuelles Forschungsinteresse in Würzburg Experimente zu elektrischen Gasentladungen. Ziel war, in einer fast luftleeren Glasröhre elektrische Entladungen bei hoher Spannung zu untersuchen. Um freigesetzte Strahlen zu erkennen, war der Raum abgedunkelt und die Glasröhre mit Leuchtschirmen umgeben. Beim Justieren geriet seine Hand zwischen Röhre und Leuchtschirm, und er sah die

Knochen seiner Hand. Der experimentelle Versuchsaufbau wurde optimiert, und Röntgen verbesserte seine Aufnahmetechnik z. B. mit Testaufnahmen der Hände seiner Frau und Kollegen. Seine Beobachtungen publizierte RÖNTGEN (1895,1896)

in den Sitzungsberichten der Würzburger Physikalisch-Medicinischen Gesellschaft. Die Berichte wurden mit grosser Begeisterung aufgenommen, weil man sofort die praktische Bedeutung für Medizin und Technik erkannte. KANT (2003) schreibt in einer Biographie über Wilhelm Conrad Röntgen:

«Sein langsamer, pedantischer Arbeitsstil erwies sich für die weitere Erforschung der Röntgenstrahlung als nicht sehr förderlich, und so verlor Röntgen trotz seiner Pionierrolle schnell den Anschluss an die internationale Forschung und Entwicklung auf diesem Gebiet. Nach seiner dritten Publikation hierzu (RÖNTGEN, 1897) erlosch sein Interesse an dieser Thematik und er wandte sich erneut der Kristallphysik zu. Er hielt über seine Entdeckung nur einen öffentlichen Vortrag, und zwar am 23.1.1896 vor der Physikalisch-Medicinischen Gesellschaft zu Würzburg, ... Röntgen hielt nicht einmal anlässlich der Nobelpreisverleihung den erwünschten Vortrag.»

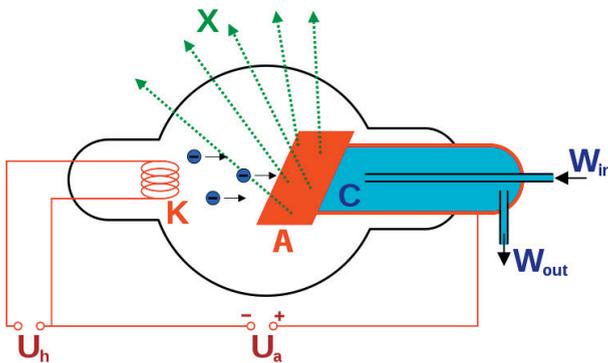


Abb. 31: Schematischer Aufbau einer Röntgenröhre: K: Kathode (Glühwendel) wird mit einer Spannung  $U_h$  auf ca. 2000°C geheizt, so dass Elektronen freigesetzt werden. Die Elektronen werden in einem elektrischen Feld ( $U_a$ : 25–600 kV) in der evakuierten Röhre auf die Anode (A) beschleunigt; dabei entsteht Röntgenstrahlung (X). Eine Wasserkuhlung (C) verhindert das Überheizen der Röhre.

### München um die Jahrhundertwende, der Angelpunkt der physikalischen Forschung

Die herausragenden wissenschaftlichen Exponenten im Jahr 1912 an der Universität München in den Disziplinen, die hier von Belang sind, waren Paul Heinrich Groth in der Mineralogie und Kristallographie, W.C. Röntgen in der Experimentalphysik und Arnold Sommerfeld in der theoretischen Physik.

Röntgen, der 1900 einen Ruf nach München erhalten hatte, besass von den drei Ordinarien das grösste Institut, das insbesondere von Medizinstudenten frequentiert wurde. Ausserdem gehörten 12–15 Doktoranden zu seinem Lehrstuhl. Als Betreuer von Dissertationen, für die 3–4 Jahre eingeplant werden mussten, war Röntgen äusserst pedantisch und immer bedacht, Ungenauigkeiten, Fehler oder Fehlinterpretationen zu vermeiden. Von seinen Doktoranden erwartete er, dass

sie völlig selbständig arbeiteten. Auch informeller Wissensaustausch von Tür zu Tür innerhalb des Instituts war unerwünscht (EWALD, 1962). Röntgen besuchte auch nie das Physikkolloquium und wenn immer möglich vermied er persönliche Kontakte.

Sommerfelds Gruppe und Institut war viel kleiner und befand sich seit 1910 im gleichen Gebäude wie Röntgens Experimentalphysik. Als absolute Neuheit innerhalb der theoretischen Physik besass Sommerfeld ein Experimentallabor und eine Werkstatt. Er interessierte sich vor allem für Strömungsmechanik (Wissenschaft vom physikalischen Verhalten von Fluiden) und beschäftigte zwei Assistenten, Peter Debye (1936 Nobelpreis für Chemie: «Strukturforschung») und Walter Friedrich, ein ehemaliger Doktorand von Röntgen. Im Gegensatz zu Röntgens Institut war das akademische Leben in der theoretischen Physik durch Seminare, Pausendiskussionen und sogar Wissensaustausch in der Freizeit geprägt. Wir würden heute von einem modernen Lehr- und Forschungsinstitut mit hoher sozialer Kompetenz sprechen. 1909 stiess auch **Max von Laue** (geb. 1879 in Koblenz, gest. 1960 in Berlin), ein Schüler Plancks in Berlin, zu Sommerfelds Gruppe. Sommerfeld war Herausgeber des Physikbands «Enzyklopaedie der mathematischen Wissenschaften» und Laue wurde ab 1911 mit dem Verfassen des Artikels zum Thema Wellen-Optik beauftragt.

Geheimrat Groths Institut für Mineralogie und Kristallographie befand sich in einem ehemaligen Augustinerkonvent in der Innenstadt. Groth war zu diesem Zeitpunkt bereits in seinen 70er Jahren und wird als weltoffen und äusserst umgänglich beschrieben. Seine grössten Leistungen bestanden in der Entwicklung einer eigenen Mineralnomenklatur und in seinem fünfbändigen, umfassenden Werk «Chemische Kristallographie» (1906–1919). 1877–1920 war er auch Herausgeber der Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie.

### *Entdeckung der Röntgenbeugung am Kristall*

Der Physiker **Peter Paul Ewald** (geb. 1888 in Berlin, gest. 1985 in Ithaca, New York) wählte sich 1912 bei Sommerfeld das Dissertationsthema mit dem für seine Forschungsrichtung ausgefallenen Titel: «*Dispersion und Doppelbrechung von Elektronengittern (Kristallen)*.» Die Arbeit beschäftigte sich mit dem Zusammenhang zwischen der anisotropen Anordnung von atomaren Elektronensystemen innerhalb eines Kristalls und den resultierenden optischen Eigenschaften. Sommerfeld entschuldigte sich von Beginn an, dass er eigentlich keine Idee hätte, wie das Problem angegangen werden könnte. Bei der mathematischen Bearbeitung des Themas gelangte Ewald zu Schlussfolgerungen, die diametral zur vorherrschenden wissenschaftlichen Meinung standen. Zur Absicherung wünschte er sich eine Diskussion mit Laue über seine ungewöhnlichen Interpretationen. Das Gespräch verlief relativ einseitig, und Ewald musste folgern, dass Laue scheinbar keine Kenntnis von der Gittertheorie der Kristalle hatte (EWALD, 1962).

## Beugung und Interferenz von Wellen

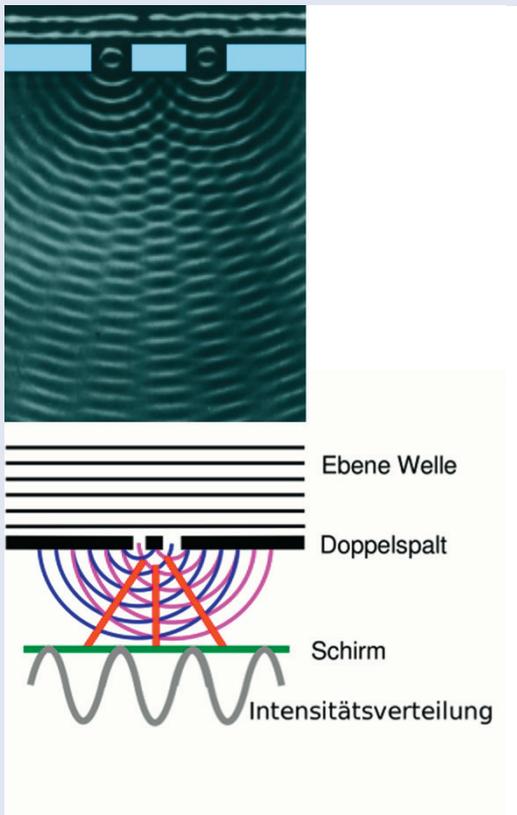


Abb. 32: Beugung von Wellen an einem Doppelspalt. Die Intensitätsverteilung auf dem Beobachtungsschirm entsteht durch Interferenz der Wellen, die vom Abstand der Spalten und der Wellenlänge abhängt (Grafik von W. Salzmann, Wissenstexte.de).

Die Beugung von elektromagnetischen Wellen (z.B. Licht, Röntgenstrahlen) lässt sich am einfachsten an Hand von Wasserwellen veranschaulichen (Abb. 32). Trifft eine ebene Welle auf ein Hindernis, in dem in regelmässigen Abständen Durchlässe (Spalten) vorhanden sind, so entsteht an jedem Spalt eine halbkreisförmige Welle. Dies bezeichnet man auch nach seinem Entdecker als **huygenssches Prinzip**. Die so entstandenen Wellen interferieren miteinander. Das bedeutet, dass bei einer Überlagerung von Wellenbergen die Amplitude der Welle vergrößert wird. Entsprechendes gilt auch bei der Überlagerung von Wellentälern. Trifft aber ein Wellenberg auf ein Wellental, dann wird die Welle ausgelöscht. In einem optischen Experiment mit sichtbarem Licht verwendet man z.B. ein Gitter (Netz) mit Maschen, deren Grössenabmessungen in etwa der Wellenlänge des Lichtes entsprechen. An jedem Durchlass entsteht eine Kugelwelle, die ebenfalls miteinander interferieren und auf einem Beobachtungsschirm ein Beugungsdiagramm produzieren. Das unten gezeigte Schema mit einem Doppelspalt (Abb. 32) zeigt auch, dass die Abstände der Maxima (Intensitätsverteilung) auf dem Schirm abhängig vom Abstand der Spalten sind. Röntgenstrahlen besitzen eine Wellenlänge, die mit den Netzebenenabständen oder interatomaren Abständen eines Kristalls vergleichbar ist. Der Kristall hat bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen die Funktion eines dreidimensionalen Gitters und liefert ebenfalls ein Beugungsdiagramm.

Die Beugung von elektromagnetischen Wellen (z.B. Licht, Röntgenstrahlen) lässt sich am einfachsten an Hand von Wasserwellen veranschaulichen (Abb. 32). Trifft eine ebene Welle auf ein Hindernis, in dem in regelmässigen Abständen Durchlässe (Spalten) vorhanden sind, so entsteht an jedem Spalt eine halbkreisförmige Welle. Dies bezeichnet man auch nach seinem Entdecker als **huygenssches Prinzip**. Die so entstandenen Wellen interferieren miteinander. Das bedeutet, dass bei einer Überlagerung von Wellenbergen die Amplitude der Welle vergrößert wird. Entsprechendes gilt auch bei der Überlagerung von Wellentälern. Trifft aber ein Wellenberg auf ein Wellental, dann wird die Welle ausgelöscht. In einem optischen Experiment mit sichtbarem Licht verwendet man z.B. ein Gitter (Netz) mit Maschen, deren Grössenabmessungen in etwa der Wellenlänge des Lichtes entsprechen. An jedem Durchlass entsteht eine Kugelwelle, die ebenfalls miteinander interferieren und auf einem Beobachtungsschirm ein Beugungsdiagramm produzieren. Das unten gezeigte Schema mit einem Doppelspalt (Abb. 32) zeigt auch, dass die Abstände der Maxima (Intensitätsverteilung) auf dem Schirm abhängig vom Abstand der Spalten sind. Röntgenstrahlen besitzen eine Wellenlänge, die mit den Netzebenenabständen oder interatomaren Abständen eines Kristalls vergleichbar ist. Der Kristall hat bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen die Funktion eines dreidimensionalen Gitters und liefert ebenfalls ein Beugungsdiagramm.

Andererseits schien Laue äusserst interessiert am Abstand zwischen Atomen im Kristall. Ewald konnte zu diesem Zeitpunkt nur abschätzen, dass die Distanz im Bereich von  $1/500$ – $1/1000$  der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes läge. Daraufhin soll Laue den weiteren Ausführungen nur unkonzentriert gefolgt sein, bis Laue die für ihn scheinbar entscheidende Frage stellte:

*«Was würde passieren, wenn Sie annehmen, dass die Wellenlänge im Kristall deutlich kürzer wäre?»*

Ewald erwiderte, dass seine Gleichungen unabhängig von der Wellenlänge gültig seien. Eine befriedigende Antwort auf seine Bedenken erhielt er nicht von Laue. Der Vollständigkeit halber sei mitgeteilt, dass Ewald die Doktorprüfung am 5. 3. 1912 bestand und später die dynamische Theorie der Röntgeninterferenzen begründete. Ewald wird ebenfalls durch einen Mineralnamen (Ewaldit,  $\text{Ba}(\text{Na},\text{Ca},\text{Y},\text{Ce},\text{K})(\text{CO}_3)_2$ ) geehrt.

Während der Osterferien trafen sich regelmässig einige Physiker, so auch 1912, zu gemeinsamen Skiferien in den Alpen. Bei dieser Gelegenheit diskutierte Laue mit Sommerfeld und anderen seine Idee, dass eine Wellenlänge in der gleichen Grössenordnung wie die interatomaren Abstände zu einem Beugungsbild führen müsste. Es war bekannt, dass sichtbares Licht an einem zweidimensionalen Gitter zu einem Punktediagramm gebeugt wird. Die Idee der Beugung an einem Kristallgitter wurde von den Gesprächspartnern vehement verworfen. Auf der Grundlage des damaligen Kenntnisstands konnte man annehmen, dass die thermische Auslenkung der Atome in einem Kristallgitter in der gleichen Grössenordnung sei wie die Wellenlänge von Röntgens X-Strahlen. Das Kristallgitter wäre dann lokal so stark deformiert, dass die für die Beugung notwendige Periodizität nicht zu Stande käme. Aus solchen Gründen muss sich auch Sommerfeld geweigert haben, Friedrich, seinen neuen Assistenten, Laue für erste Beugungsversuche an Kristallen zur Verfügung zu stellen (EWALD, 1962).

Zurück in München wurde die Diskussion in der Mittagspause unter Kollegen und Doktoranden fortgesetzt, wo die einhellige Meinung überwog, dass ein Experiment besser sei als alle graue Theorie. Paul Knipping, der gerade bei Röntgen promoviert hatte, erklärte sich bereit, Friedrich zu unterstützen, um «heimliche» Zusatzexperimente im bereits gut ausgestatteten Röntgenlabor von Sommerfeld durchzuführen. Sie konstruierten einen Bleikasten in dessen Mitte ein Kupfersulfatkristall fixiert war, auf allen Seiten umgeben von photographischen Platten, und auf der Vorderseite befand sich ein Loch für den Einlass der Röntgenstrahlung. Nach verschiedenen erfolglosen Versuchen bemerkten die beiden Experimentatoren auf der Fotoplatte hinter dem Kristall äusserst diffuse Flecken um einen durch den Primärstrahl verursachten Zentralfleck. Während der Mittagspause erfuhr auch Laue vom erfolgreichen Experiment. Noch am gleichen Tag soll er seine Theorie der Beugung an einem dreidimensionalen Kristallgitter formuliert haben (EWALD, 1962).

Röntgen war einer der ersten, der den Versuchsaufbau und das Resultat beabsichtigte. Er schien beeindruckt, äusserte sich aber nicht zum Thema Beugung.

Als echte Experimentatoren verbesserten Friedrich und Knipping die Kamera, machten Beugungstests mit und ohne Kristall, mit Pulver statt Einkristall und mit Spaltplättchen aus Bleiglanz, Zinkblende und Steinsalz. Die Kameradistanz wurde verändert und die Proben in unterschiedlichen Orientierungen belichtet. Wie zu dieser Zeit üblich berichtete Sommerfeld am 8.6. und 6.7.1912 vor der Bayerischen Akademie der Wissenschaften von den erfolgreichen Beugungsexperimenten. In den Sitzungsberichten erschienen zwei Publikation: (1) Friedrich, W., Knipping, P. und Laue, M.: «Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen» und (2) Laue, M.: «Eine quantitative Prüfung der Theorie für die Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen.» Laue hielt im Juni 1912 Vorträge über die Röntgenbeugung in Berlin und Würzburg und wurde enthusiastisch gefeiert, während seine Interpretationen in München noch immer mit einer gewissen Skepsis aufgenommen wurden.



Abb. 33: Erinnerungsbriefmarke zum 100. Geburtstag von Max von Laue; neben seinem Portrait ist ein Röntgen-Beugungsmuster (Laue-Beugungsmuster) eines Kristalls dargestellt.

In Laues Auslegung der Beugungsexperimente weist EWALD (1962) auf eine wesentliche Fehlinterpretation hin. Laue beobachtete in seinen Beugungsdiagrammen fünf unterschiedliche Wellenlängen, was er nicht richtig einordnen konnte. Diese unterschiedlichen Wellenlängen sind ein Ergebnis der Beugung polychromatischer Röntgenstrahlung an einem Gitter und nicht wie Laue fälschlicherweise annahm, das Ergebnis von Fluoreszenz, also charakteristischer Strahlung, die von den Metallen im untersuchten Kristall ausgesandt wird. Dieser Hinweis erscheint wichtig, da noch im gleichen Jahr Sohn und Vater Bragg (siehe unten) die korrekte Interpretation für die Beugungsexperimente lieferten. Max von Laue erhielt für die Entdeckung der Röntgenbeugung 1914 den Nobelpreis für Physik, wobei er öffentlich auf die Verdienste Friedrichs und Knippings hinwies und ankündigte, die Geldzuwendung mit den Beiden zu teilen. Das Mineral Laueit  $\text{Mn}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$  würdigt seine Leistungen auf dem Gebiet der Röntgenbeugung.

### *Physik Nobelpreisträger im Kraftfeld der Politik*

Max von Laue und James Franck (mit Gustav Hertz Nobelpreis für Physik 1925) standen in Opposition zum Nationalsozialismus und hatten ihre Nobelpreis-Medaillen Niels Bohr (Nobelpreis für Physik 1922) in Kopenhagen anvertraut, um so eine Konfiszierung in Deutschland zu verhindern. Die Hitlerregierung verbot allen Deutschen das Annehmen des Nobelpreises oder den Besitz einer Nobelpreis-Medaille, nachdem 1935 der Nazigegner, Journalist und wegen Spionage verurteilte Carl von Ossietzky den Friedensnobelpreis erhalten hatte. Als 1940 deutsche Truppen Kopenhagen besetzten, wurden die beiden Nobelpreis-Medaillen mit den eingravierten Namen der Träger von einem Mitarbeiter Bohrs in Königswasser aufgelöst, um einer Enteignung durch die Nazis zu vorzukommen. Franck und Bohr, beide jüdischer Abstammung, entzogen sich dem Zugriff der Nazis. Franck emigrierte 1933 in die USA und Bohr, aktiv im Widerstand gegen die deutsche Besatzung in Dänemark, floh nach Schweden. Laue, der sich öffentlich für den von der «deutschen Physik» geächteten Albert Einstein eintrat, wurde 1943 vorzeitig emeritiert. Auch Ewald (siehe oben) emigrierte 1938 in die USA. Nach einem Brief von 1950, adressiert an die Königliche Schwedische Akademie der Wissenschaften, wurden die Goldlösungen nach Stockholm zurückgeschickt, wo für die Besitzer neue Medaillen geprägt wurden.

### *Die Umsetzung der Ideen von Röntgen, Fedorov, Schoenflies und Laue: Der Beginn einer «neuen» Kristallographie*

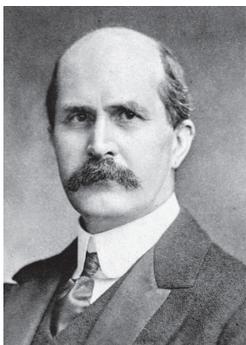
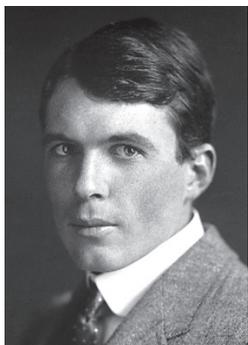
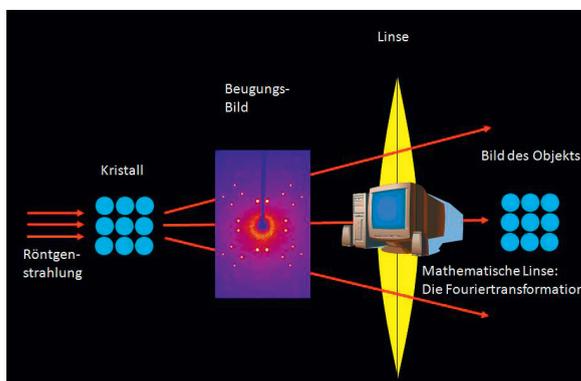
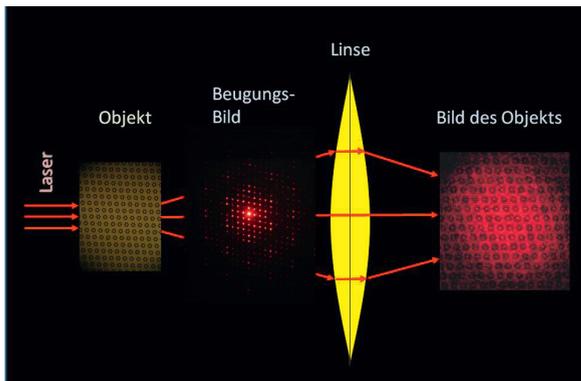


Abb. 34a: William Lawrence Bragg und  
Abb. 34b: William Henry Bragg, 1915.

Schon im Juli 1912 erreichte die Meldung der erfolgreichen Beugung von Röntgenstrahlen am Kristall Vater und Sohn Bragg, die gerade gemeinsame Ferien an der Küste der nordenglischen Grafschaft Yorkshire verbrachten. Vater **William Henry Bragg** (1862–1942), ein ursprünglich

aus Australien stammender Physikprofessor an der Universität Leeds, war zu diesem Zeitpunkt 50 Jahre alt. Sein Sohn **William Lawrence Bragg** (1890–1971), ein Physikstudent am Trinity College in Cambridge, war 22 Jahre alt. Laues Ergebnisse versetzten sie in Erstaunen, aber der junge Bragg erinnerte sich an die noch nicht weit zurückliegende Optikvorlesung und folgerte, dass in Analogie zu zweidimensionalen optischen Experimenten durch periodische Stapelung von Gitterebenen in einem Kristall entsprechende Beugungspunkte durch Röntgenstrahlen

ebenfalls erzeugt werden können. Diese Erkenntnis war die Grundlage zur Lösung der Kristallstruktur auf der Basis von Beugungsreflexen. Die einfache und doch revolutionäre Ableitung lässt sich am einfachsten mit Hilfe von zwei Experimenten erklären (Abb. 35). Durchstrahlt ein monochromatischer, paralleler Lichtstrahl (z. B. Laserstrahl) ein periodisches Muster (z.B. ein Netz oder ein Gitter), und der Identitätsabstand im Muster ist in der gleichen Grössenordnung wie die Wellenlänge des Lichtes, dann entsteht ein Beugungsdiagramm aus Punkten. Dieses Beugungsbild, das die Symmetrie des Objektes widerspiegelt, lässt sich durch eine optische Linse wieder zurück in das ursprüngliche Muster transformieren. Ersetzt man jetzt den Lichtstrahl durch einen Röntgenstrahl und das zweidimensionale Muster durch einen dreidimensionalen Kristall, dann entsteht ein entsprechendes Beugungsbild von Röntgenstrahlen, weil die Grössenordnung der Wellenlänge der Röntgenstrahlen den Netzebenenabständen innerhalb eines Kristalls entspricht. Da aber alle Materialien für Röntgenstrahlen einen Brechungsindex von ungefähr 1 besitzen (keine Brechung), können keine konventionellen Linsen zur Abbildung konstruiert werden. Die Rücktransformation des Beugungsbildes erfolgt jetzt mathematisch über die Fourier-Transformation (heute mit Hilfe eines Computers). Voraussetzung ist die Kenntnis von Ort und Intensität der gebeugten



Reflexe. Diese Rücktransformation führt zu einer Liste von Koordinaten der Atome, die als «Muster» einen Kristall periodisch aufbauen. Somit kann eine Kristallstruktur mit interatomaren Abständen in der Grössenordnung von  $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$  veranschaulicht und interpretiert werden.

Abb. 35a: Oben – Schematische Darstellung eines Beugungsexperiments mit sichtbarem Licht an einem zweidimensionalen Gitter (Objekt). Abb. 35b: Unten – mit Röntgenstrahlen an einem Kristall. Da Röntgenstrahlen für Materialien einen Brechungsindex von etwa 1 besitzen, können keine einfachen Linsen konstruiert werden. Die Rücktransformation des Beugungsbildes zum Abbild erfolgt daher mathematisch.

### **... und heute? Die allgemeine Methodik der Strukturlösung ist geblieben nur die Technik hat sich geändert**

1934 beschrieb der amerikanische Kristallograph **Arthur Lindo Patterson** (1902–1966) eine nach ihm benannte Berechnungsweise. Während die ersten Kristallstrukturen mit viel Erfahrung durch Ausprobieren bestimmt wurden, war es durch die Patterson-Methode erstmals möglich, Strukturen systematisch zu lösen.

Den Nobelpreis für Chemie 1985 erhielten gemeinsam **Herbert A. Hauptman** (1917–2011) und **Jerome Karle** (1918–2013) für die Entwicklung einer mathematischen Technik (Direct Methods) zur ab-initio Strukturbestimmung von Kristallen. Das Buch zu diesem Thema «Solution of the phase problem» hatten sie bereits 1953 verfasst. Aber die Zeit war noch zu früh, ihre Ideen in einem routinemässig anwendbaren Computerprogramm umzusetzen, mit dem «automatisch» eine Kristallstruktur gelöst werden konnte.

Der deutsche Bauingenieur, Erfinder und Unternehmer Konrad Zuse baute 1941 den ersten funktionstüchtigen elektromechanischen Computer (Z3 = Zuse3), dessen freiprogrammierbare Nachfolgeversion Z4 von 1950 bis 1955 an der ETH Zürich genutzt wurde. Die erste frei programmierbare Computersprache Fortran (formula transition) war seit 1957 von IBM verfügbar. Heute können solche Berechnungen routinemässig auf einem PC ausgeführt werden. In den letzten zehn Jahren wurde ein breites Spektrum moderner Strukturlösungsmethoden entwickelt, die auch äusserst erfolgreich auf Pulver-Röntgen-daten angewandt werden können (z.B. OSZLÁNYI & SÜT, 2004; ERNY & FAVRE-NICOLIN, 2007).

#### *Wenn der Sohne mit dem Vater...*

Es war der 22-jährige Sohn Lawrence Bragg, der das Braggsche Gesetz der Röntgenbeugung aufstellte und somit die korrekte Interpretation für die von Laue, Friedrich und Knipping durchgeführten Experimente beisteuerte. Dieses Gesetz besagt, dass die Röntgenstrahlen an den Netzebenen eines Kristalls reflektiert werden. Netzebenen verlaufen parallel zu Kristallflächen. Es besteht somit bei bekannter Wellenlänge ein einfacher Zusammenhang zwischen dem Netzebenenabstand und dem Reflexionswinkel (*Abb. 36*). Lawrence informierte seinen Vater über seinen «Geistesblitz» und beide diskutierten die möglichen Anwendungen. Sie arbeiteten forthin als Team im Bereich der Röntgenbeugung, wobei sich der Vater vor allem durch Entwicklung und Konstruktion eines Röntgen-Spektrometers (siehe unten) auszeichnete, das dann zur Umsetzung der Ideen des Sohnes verwendet werden konnte. Der Sohn Lawrence Bragg spezialisierte sich künftig auf «Strukturlösung» von Kristallen. 1915 erhielten Sohn und Vater Bragg gemeinsam den Nobelpreis für Physik «für ihre Verdienste um die Erforschung der Kristallstrukturen mit Röntgenstrahlen».

## Reflexion von Röntgenstrahlen an Netzebenen

Während die Ableitung der Beugungsbedingungen für Röntgenstrahlen an einem Kristallgitter von Max von Laue relativ anspruchsvoll war, gelang Lawrence Bragg eine einfache Interpretation. Er nahm an, dass sich das Gitter durch Ebenen (Gitter- oder Netzebenen) beschreiben lässt, die durch Gitterpunkte aufgespannt werden. Entsprechend den Kristallflächen lassen sich die Netzebenen mit drei ganzen Zahlen (Millerschen Indizes) beschreiben. Beugung an parallelen Netzebenen, die zueinander einen Abstand  $d$  (Netzebenenabstand) besitzen, ist nur möglich, wenn bei einem Reflexionswinkel  $\theta$  der Weglängenunterschied  $FGH$  (Abb. 36) einem ganzen Vielfachen der Wellenlänge  $\lambda$  der Röntgenstrahlen entspricht. Nur dann zeigen die reflektierten Wellen auf der oberen und unteren Netzebene positive Interferenz. Das bedeutet, dass sich jeweils die Wellenberge und Wellentäler der oberen und unteren Welle überlagern; man sagt, die Wellen schwingen in Phase. Sind aber bei einem Reflexionswinkel  $\theta$  die obere und untere reflektierte Welle (Abb. 36 rechts) in Gegenphase, Berge der oberen Welle überlagern sich mit Tälern der unteren Welle und umgekehrt, dann findet in der Summe keine Reflexion statt und die Welle wird ausgelöscht.

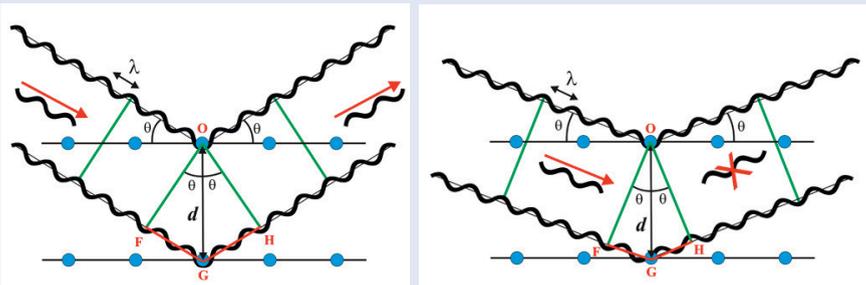


Abb. 36: Das Braggsche Reflexionsprinzip fordert, dass reflektierte Strahlen an parallelen Gitterebenen in Phase sind: Wellenberge und Wellentäler der oberen und unteren Welle müssen sich jeweils überlagern (links). Sind die reflektierten Strahlen in Gegenphase (rechts) dann ist keine Reflexion möglich (Grafik: Dept. Crystallography & Struc. Biol. Madrid, Spanien).

Das Braggsche Reflexionsprinzip von Wellen an Ebenen ist nicht nur auf Kristallgitter und Röntgenstrahlen beschränkt. Auch sichtbare Lichtwellen werden selektiv (in Abhängigkeit der Wellenlänge (Farbe)) an parallelen Schichten reflektiert. Das Farbenspiel von Schmetterlingsflügeln oder der Schiller des Gefieders mancher Vögel resultiert aus der Lichtreflexion an Flügelschuppen bzw. Federn. Auch der Edelstein Opal verdankt seine Farbvariation, je nach Reflexionswinkel, der Beugung an submikroskopischen Schichten von kleinen Opalkugeln.

Eine der ersten Strukturen, die von Sohn und Vater Bragg gelöst wurden, war die des Kochsalzes oder Halits  $\text{NaCl}$ . Wer vermutet, dass sie für diese Leistung nur Applaus ernteten, täuscht sich. Zahlreiche Chemiker waren bis dahin von der Existenz von  $\text{NaCl}$  Molekülen überzeugt, die auch die Struktur eines Halitkristalls prägen sollten. Stattdessen fand BRAGG (1913) keine  $\text{NaCl}$  Moleküle, sondern eine schachbrettähnliche alternierende Anordnung von  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen, so dass jedes Na Kation gleichmässig (oktaedrisch) von sechs Cl Ionen umgeben ist und umgekehrt jedes Cl Anion von sechs Na Ionen. Der englische Chemiker H. E. Armstrong wettete z. B. noch 1927 in einem Brief an die Zeitschrift «Nature» (sinngemäss übersetzt):

*«Diese Aussage widerspricht jeglichem gesunden Menschenverstand. Sie ist eine abstruse Absurdität und steht im Gegensatz zu den chemischen Prinzipien. Was auch immer Röntgenphysik sein mag, Chemie ist weder Schach noch Geometrie. Es darf nicht länger gestattet werden, dass solch ungerechtfertigte Verleumdungen über den molekularen Charakter, unserer wichtigsten chemischen Grundregel, verbreitet werden. Es ist an der Zeit, dass Chemiker wieder einmal Verantwortung für die Chemie übernehmen und Studienbeginner vor der Anbetung falscher Götter schützen. Zumindest sollte man den Anfängern beibringen, sich nicht mit einem Schachbrett-Beweis abspesen zu lassen.»*

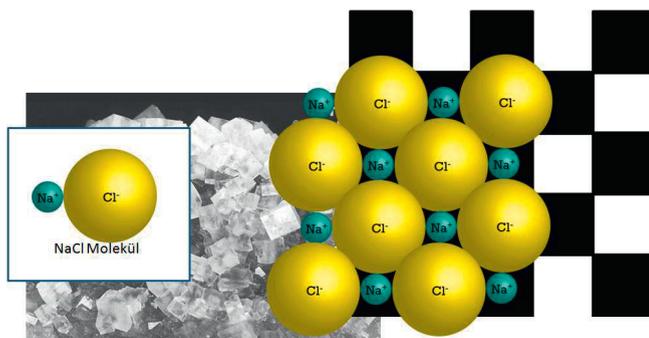


Abb. 37: Links – Isoliertes  $\text{NaCl}$  Molekül; rechts – Im Gegensatz dazu eine schachbrettähnliche Anordnung von  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen in der Kristallstruktur, in der keine isolierten  $\text{NaCl}$  Moleküle unterschieden werden können.

Zu Beginn der röntgenographischen Strukturforchung standen Mineralien im Vordergrund. Das hatte vor allem zwei Gründe: (1) Die Experimentatoren konnten die gewünschten Kristalle in der notwendigen Grösse und Qualität von einem Museum oder Händler beziehen und (2) die Ästhetik und Systematik der Mineralstrukturen faszinierte die Wissenschaftler. Daher sind die Braggs sowohl die Begründer einer modernen Kristallographie als auch Mineralogie. Das Mineral Braggit ( $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Ni}$ ) $\text{S}$  wurde erstmalig durch sein Röntgendiagramm als neue Mineralart erkannt (BANNISTER, 1937) und ehrt Sohn und Vater gleichzeitig.

Mit zunehmender Erfahrung der Forscher und Verbesserung der Messapparaturen wurden auch die untersuchten Strukturen zunehmend komplexer. Es ist insbesondere dem Schweizer Mineralogen und Kristallographen Paul Niggli (1888–

1953) zu verdanken, dass er in seinem 1919 erschienen Buch «Geometrische Kristallographie des Diskontinuums» die Bedeutung der 230 Raumgruppen für die Strukturlösung aufzeigte. Bereits seit 1914 gab es auch einen Schriftwechsel mit Austausch von Publikationen zwischen Fedorov und Lawrence Bragg (SHAFRANOVSKII & BELOV, 1962). Der Amerikaner Ralph W.G. Wyckoff (1897–1994) definierte die unterschiedlichen Punktlagen (Wyckoff-Positionen innerhalb einer Raumgruppe), wobei ein Punkt, der nicht auf einem Symmetrieelement liegt, als allgemeine Lage bezeichnet wird, während ein Punkt auf einem Symmetrieelement als spezielle Lage definiert wird (WYCKOFF, 1922). Die Anzahl aller zueinander symmetrisch äquivalenten Punkte nennt man Multiplizität oder Zähligkeit der Punktlage. Je höher die Symmetrie einer Punktlage ist, umso geringer ist die Multiplizität. Eine graphische Darstellung der Punktlagen in allen 230 Raumgruppen erfolgte durch ASTBURY & YARDLEY (1924), beides Mitarbeiter von William Bragg am University College London. Entsprechende Tabellen und Abbildungen sind heute in den «International Tables for Crystallography Volume A: Space-group Symmetry» zusammengefasst.

Anstelle der polychromatischen Röntgenstrahlung, die man für die Laue-Technik verwendet, erkannten Vater und Sohn Bragg, dass es vorteilhaft für die Strukturlösung ist, wenn man mit monochromatischer Strahlung arbeitet. Ihr Gerät, das sie als Röntgen-Spektrometer bezeichneten, produzierte daher Röntgenstrahlung einer definierten Wellenlänge, die durch Schlitze auf einen Kristall im Zentrum eines ablesbaren Drehkreises fokussiert wird. Der Kristall wird so orientiert, dass eine Fläche  $\{hkl\}$  senkrecht steht und somit parallel zur Achse des Instruments ausgerichtet ist. Die Intensität eines reflektierten Strahls wird mit Hilfe eines Detektors gemessen, der an einem ebenfalls ablesbaren Drehkreis befestigt ist. Mit unterschiedlichen Kristall- und Zählrohrpositionen, die manuell eingestellt wurden, wird eine Vielzahl von Reflexen vermessen (BRAGG, 1937).

Mit dieser Technik lösten BRAGG & WEST (1926) die Kristallstruktur des Berylls  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ . Zum besseren Verständnis sind die Schritte der Strukturlösung (Abb. 38 und 39) hier stark vereinfacht wiedergegeben: (1) die Symmetrie des Beugungsmusters deutete auf die von Fedorov, Schoenflies und Barlow abgeleitete Raumgruppe Nr. 192  $P6/mmc$  hin und (2) aus den Abständen der Reflexe wurde die Grösse der Elementarzelle bestimmt (Abb. 38). (3) Mit Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Berylls  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  erfolgte ein Vergleich mit einem Schema der Elementarzelle für die Raumgruppe  $P6/mmc$ , in dem die Lagen aller Symmetrieelemente vermerkt sind. Die Raumgruppengraphik (ASTBURY & YARDLEY, 1924) zeigt z. B. parallel zu den sechs-zähligen Achsen auch zwei drei-zählige Achsen (Dreiecke) und drei zwei-zählige Achsen (Oliven) pro Zelle (Abb. 39a), wobei die Achsen auf den Kanten nur halb gezählt werden, da sie gleichzeitig zu zwei benachbarten Zellen gehören. Mit Hilfe eines Vergleichs der Zähligkeit einer Atomposition in der Raumgruppe (Wyckoff-Position) und der chemischen Zusammensetzung, können mit kristallchemischem Hintergrundwissen, Modelle über die Atomverteilung in der Elementarzelle entwickelt werden. Im Beispiel des Berylls

wurde Al auf den drei-zähligen- und Be auf den vertikalen zwei-zähligen Achsen platziert, während die sechs Si Positionen um die sechs-zählige Achse gruppiert wurden (Abb. 39b). (4) Nachdem so ein Strukturvorschlag aus einer Kombination von Wissen, Beobachtung und Raten entwickelt wurde, erfolgt im nächsten Schritt mit Hilfe des Modells eine so genannte Strukturfaktorrechnung, wobei die Intensitäten aus dem Modell zurückgerechnet werden. (5) Das «beste» Strukturmodell ergibt die geringsten Unterschiede zwischen gemessenen und berechneten Reflexintensitäten.

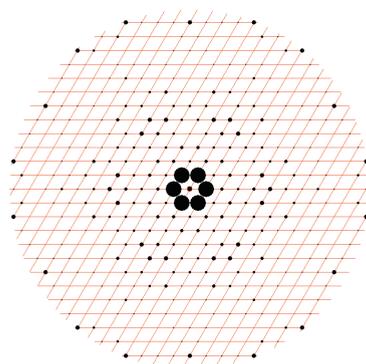


Abb. 38a: Links – Aquamarin, Edelsteinvarietät des Berylls (Foto: Olaf Medenbach). Abb. 38b: Rechts – Berechnetes  $hk0$  Röntgen-Beugungsbild eines hexagonalen Berylls. Die unterschiedlichen Reflexintensitäten sind durch variable schwarze Kreisdurchmesser dargestellt. Das unterlegte Raster verdeutlicht das Gitter, und die Maschengröße charakterisiert die Gitterkonstanten  $a = b$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . Die Beurteilung einer Serie von Beugungsaufnahmen, die Gitterebenen in unterschiedlichen Kristallrichtungen repräsentieren, ermöglicht die Anzahl der hexagonalen Raumgruppen einzuschränken.

Nachdem zahlreiche Wissenschaftler (z. B. der Amerikaner Linus Pauling; siehe unten) von der neuen Technik begeistert waren, viele Mineralstrukturen aufklärten und allgemeingültige Regeln aufstellten, schrieb William Lawrence BRAGG (1937) das Buch «Crystal Structures of Minerals», das erstmals einen Überblick über Methodik und Systematik aller bis zu diesem Zeitpunkt geklärten Mineralstrukturen ermöglichte. Die Ästhetik der Mineralstrukturen beeinflusste auch die zeitgenössische Design- und Kunstszene. So entwarfen H. Webster und A. C. Gill unterschiedliche Spitzenmuster auf der Grundlage von Kristallstrukturen. Lady Alice Bragg, die Frau von Sir Lawrence Bragg (1941 geädelt durch König Georg VI.),

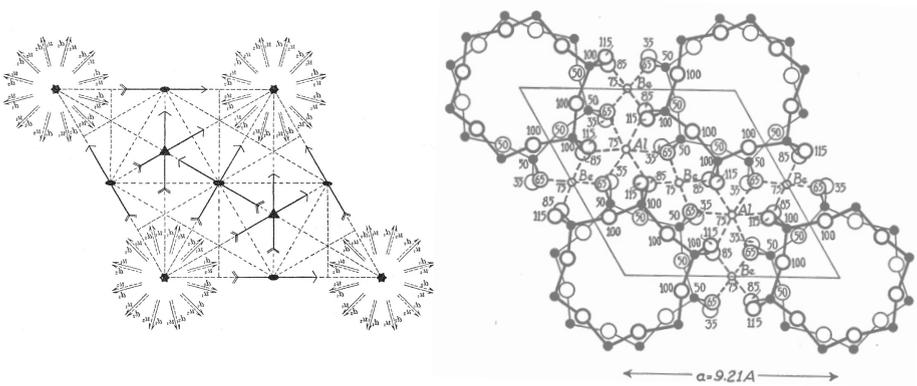


Abb. 39a: Links – Anordnung der Symmetrieelemente in der Raumgruppe  $P6/mcc$ , die für Beryll vom Beugungsbild abgeleitet wurde (ASTBURY AND YARDLEY, 1924). Abb. 39b: Rechts – Bindungsmodell der Beryllstruktur  $Be_3Al_2Si_6O_{18}$  (BRAGG, 1937), die von BRAGG & WEST (1926) gelöst wurde.

trug anlässlich des Kongresses der Internationalen Kristallographischen Vereinigung (IUCr) 1951 in Stockholm ein Kleid aus seiner solchen Baumwollspitze mit dem Muster der Beryllstruktur Abb. 40). Sir Bragg war bei diesem Anlass Präsident der IUCr.

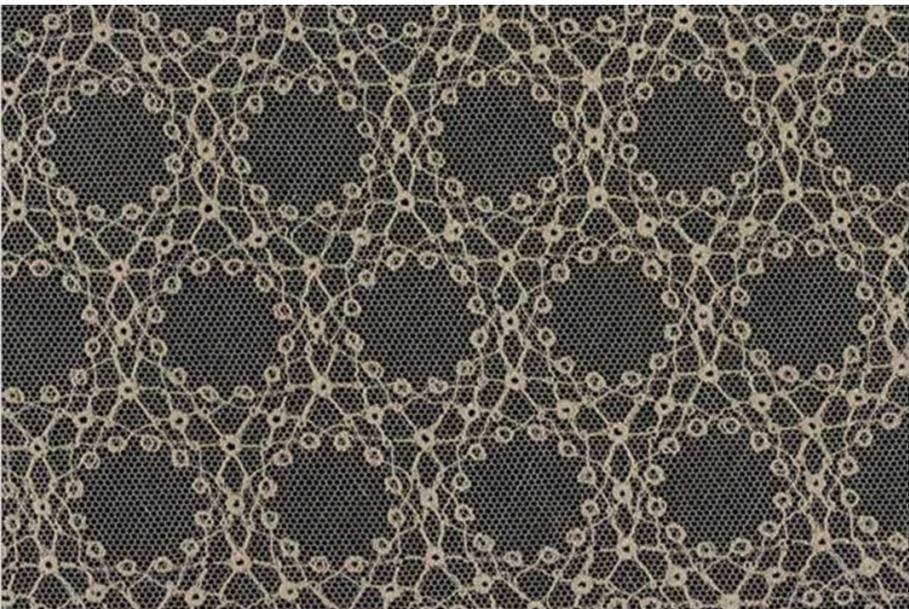


Abb. 40: Baumwollspitze (H. Webster und A. C. Gill) mit dem Muster der Beryllstruktur (Victoria & Albert Museum London).

### *Metamorphose von Forschungsschwerpunkten*

Mit den Braggs sehen wir einen kontinuierlichen Übergang von der Strukturfor- schung an Mineralien und anorganischen Materialien zur Proteinkristallographie. In seiner Zeit am Cavendish Laboratorium in Cambridge hat auch der Sohn William Lawrence Bragg nach dem Zweiten Weltkrieg diesen Schritt vollzogen. Das ent- sprechende gilt für Pauling, der im nächsten Kapitel beschrieben wird, und eben- falls auf dem mineralogischen Sektor begann, bis er nach dem Zweiten Weltkrieg ein Exponent der Proteinkristallographie wurde.

Viele der wegweisenden Wissenschaftler, unabhängig ob sie aus dem Bereich der Mineralogie, Chemie oder Physik stammten, wurden bis dahin mit einem Mineralnamen geehrt, weil ihr Forschungsbeitrag relevant für die Zukunft der Mineralogie war. Diese Ehrung erscheint auf den ersten Blick ziemlich willkürlich, so gibt es z. B. keinen anerkannten Fedorovit aber einen Schoenfliesit und Barlowit. Dieses Missverhältnis bedarf einer Erklärung. Tatsächlich gab es ur- sprünglich Mineralnamen wie z. B. Bravaisit, Wernerit, Mohsit, Fedorovit und Grothit, aber die Beschreibung dieser Spezies war entweder nicht eindeutig oder sie bezog sich auf eine Varietät eines bereits offiziell benannten Minerals. Daher erhielten diese Namen keinen offiziellen Status durch die International Mineralo- gical Association (IMA). Wenn einmal ein Mineralname verwendet wurde, auch ohne IMA Anerkennung, sieht man in der Zukunft davon ab, diesen Namen noch- mals für eine andere Mineralart zu vergeben. Die Verwirrung wäre ansonsten vorprogrammiert.

#### **Warum nur Beugung?**

Der hier gegebene Überblick von Kristall-Untersuchungsmethoden und ihren Ergebnissen im zwanzigsten Jahrhundert konzentriert sich ganz auf die Beu- gung am Kristall. Unbestritten gibt es eine Vielzahl von spektroskopischen und anderen Methoden, die man in diesem Zusammenhang diskutieren könnte. Die Beugung (von Elektronen, Neutronen, Röntgenstrahlen) am Kristall wird aber als so herausragend behandelt, weil sie wie keine andere Methode ein direktes Abbild der gemittelten atomaren Struktur liefert. Es ist auch kein Geheimnis, dass der Autor dieses Artikels während seiner ganzen wissenschaft- lichen Karriere dieser Methode treu geblieben ist und daher vielleicht eine gewisse Voreingenommenheit mitbringt. Ausserdem versteht man heute vie- llerorts den Begriff Kristallographie als Synonym für Strukturaufklärung mit Beugungsmethoden.

## Strukturelle Gesetzmässigkeiten für Ionenkristalle



Abb. 41: Linus Pauling 1954.

10 Jahre nach der bahnbrechenden Idee der Braggs löste **Linus Carl Pauling** (geb. 1901 in Portland Oregon USA, gest. 1994) im Rahmen seiner Doktorarbeit am Caltech in Pasadena (Kalifornien, USA) die Kristallstruktur des Minerals Molybdänit (DICKINSON & PAULING, 1923). Pauling blieb fast 40 Jahre (ab 1930 als ordentlicher Professor) am Caltech. Nur wenige Jahre nach seiner ersten Kristallstruktur publizierte er die fünf Paulingregeln (PAULING, 1929), die eine Erklärung, aber auch eine Vorhersage der Kristallstrukturen von Ionenkristallen ermöglichten. Pauling, ein Bewunderer von William Lawrence Bragg, besuchte 1930 sein

«Vorbild» für einige Wochen in Manchester. Zu seiner Enttäuschung kam es weder zu einem näheren persönlichen Kontakt, noch zu einem wissenschaftlichen Austausch. Pauling versteht erst viele Jahre später, dass er, obwohl 10 Jahre jünger, von Bragg als Konkurrent empfunden wurde. Ein zweiter Kontakt wurde bestimmend für Paulings Leben. Bereits 1927 traf er bei einem Stipendiumsaufenthalt in München den angehenden Quantenphysiker J. Robert Oppenheimer. Ihre Wege kreuzten sich wieder ab 1928 in Pasadena. Oppenheimer wird als intellektueller «Freigeist und Paradiesvogel» beschrieben. Ihm fehlte aber die Begabung, halbwegs akzeptable Vorlesungen zu halten. Pauling half ihm dabei, dieses Defizit zu meistern, und es kam zu einer engen Freundschaft zwischen Oppenheimer und Pauling mit Frau Ava Helen. Oppenheimer kleidete sich fortan wie Pauling und schrieb diesem auch «merkwürdige» Gedichte. Die beiden Männer planten gemeinsam das Buch «Natur der chemischen Bindung» zu schreiben. Zum Eklat kam es als Oppenheimer in der Abwesenheit von Pauling dessen Frau Ava zu einem «Stelldichein» nach Mexiko lud. Ava wies die Einladung empört zurück und berichtete den Vorfall ihrem Mann. Von da an gingen die beiden Männer getrennte Wege und Pauling änderte seinen Kleidungsstil.

## Beginn der Proteinkristallographie

Als Pauling (1939) endlich allein das Buch «Nature of the Chemical Bond = Natur der chemischen Bindung» publizierte, hatte er bereits Jahre zuvor seinen Forschungsschwerpunkt von Mineralien und anorganischen Substanzen auf Biomoleküle verlagert (z. B. Hämoglobin: Sauerstoff wird kovalent an das Hämoglobin gebunden, dadurch erhält arterielles Blut diamagnetische Eigenschaften, im Gegensatz zum paramagnetischen venösen Blut). Pauling gelingt 1949 mit Mitarbeitern der Nachweis, dass die Sichelzellenanämie eine Erbkrankheit

der roten Blutkörperchen ist. Die Veränderung einer einzigen Aminosäure des Hämoglobins ist für die Erkrankung verantwortlich. Diese Erkenntnis gilt als Beginn der molekularen Genetik.

Während des Zweiten Weltkriegs (1939–1945) verhielt sich Pauling zunächst weitgehend apolitisch, unterhielt aber zahlreiche militärisch relevante Forschungsprojekte, z. B. über Raketentreibstoff, Sprengstoff usw. Paulings Frau Ava Helen war immer schon Pazifistin. Als aber 1941 nach dem Überfall der Japaner auf Pearl Harbor auf Hawaii Amerikaner japanischer Abstammung in Internierungslagern inhaftiert wurden, empfand auch Pauling dies als Widerspruch zu den amerikanischen Prinzipien der Freiheit und Gerechtigkeit. 1942 wurde er von Robert Oppenheimer eingeladen, eine Position als Verantwortlicher der Chemieabteilung innerhalb des Manhattan-Projekts (Tarnname für Entwicklung und Bau der Atombombe) einzunehmen. Er lehnte unter verschiedenen Vorwänden ab, aber wahrscheinlich war sein gespaltenes Verhältnis zu Oppenheimer der tatsächliche Grund. Ungefähr ab diesem Zeitpunkt entwickelte sich Pauling zum Friedensaktivisten und Nukleargegner. Nach dem Abwurf amerikanischer Atombomben auf Hiroshima und Nagasaki im Jahr 1945 trat er öffentlich gegen die Entwicklung von Atomwaffen auf und plädierte für den Weltfrieden. 1946 wurde er Mitglied der Antinuklearwaffen-Aktivistengruppe um Albert Einstein. Als er 1949 auch noch ein allgemeines Gesundheitssystem in den USA forderte, wurde er von Senator Joseph McCarthy einer «Konspiration mit kommunistischen Frontorganisationen» bezichtigt. Ironischerweise wurde gleichzeitig sein Werk «Nature of the Chemical Bond» von Exponenten der sowjetischen Wissenschaft als «feindlich» gegenüber einer marxistischen Denkweise eingestuft. Wegen mangelnder Vaterlandsliebe wurde ihm 1951–1954 die Verlängerung seines Passes verweigert, und erst als er 1954 den Nobelpreis für Chemie erhielt («Forschungen über die Natur der chemischen Bindung und deren Anwendung zur Erklärung von Strukturen komplexer Substanzen») wurde seine Reisebeschränkung aufgehoben. Das Zeolithmineral Paulingit  $(K,Na,Ca)_{3-4}(Si,Al)_{21}O_{42}$  wurde 1960 ihm zu Ehren benannt.

Bereits 1951 veröffentlichte Pauling mit verschiedenen Mitarbeitern eine Serie von Artikeln über die Proteinstruktur. Nach Ansicht des Herausgebers der «Proceedings of the National Academy of Science» handelte es sich um «die wissenschaftlich bedeutendsten der ersten fünfzig Bände». Pauling gab darin eine detaillierte Beschreibung der Protein  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Helix, mit Atomkoordinaten für beide Konfigurationen. Zusammen mit Robert B. Corey beteiligte er sich auch am Rennen um die Lösung der DNS Struktur (siehe unten); der publizierte Strukturvorschlag mit einer Dreifachhelix (PAULING & COREY, 1953) war allerdings nicht korrekt. 1962 folgte der Friedensnobelpreis für sein Engagement gegen die Verbreitung von Atomwaffen. Seit Ende der 1960er Jahre trat Pauling für eine umstrittene Überdosierung von Vitamin C gegen verschiedenste Krankheiten ein und schrieb mehrere Bücher zu diesem Thema. Pauling verstarb mit 93 Jahren an Krebs. Sein Biograph (HAGER, 1995, 1998) schildert seinen Lebensweg, während sein wissenschaftlicher Nachlass z. B. von DUNITZ (1997) kompetent gewürdigt wird.

### Die Bausteine des Lebens werden entschlüsselt



Abb. 42: Rudolf Signer von 1935 bis 1972 Professor am Institut für organische Chemie der Universität Bern (Bild: Privatarchiv).

Meistens unerwähnt und von vielen vergessen hat **Rudolf Signer** (geb. 1903 in Herisau, gest. 1990 in Gümligen), von 1935 bis 1972 Professor am Institut für organische Chemie der Universität Bern, den Startschuss für das Rennen um die Lösung der DNS Struktur gegeben. Die Desoxyribonukleinsäure (DNS) ist ein in allen Lebewesen vorkommendes Biomolekül und Träger der Erbinformation.

Signer war Schüler des Kautschukforschers Hermann Staudinger in Freiburg im Breisgau, mit dem er zeitlebens engen Kontakt pflegte. Seit den zwanziger Jahren vertrat Staudinger die Theorie von den hochmolekularen Polymeren mit Abertausenden von Atomen. Die gängige Meinung zu diesem Thema aber war, dass es keine Moleküle mit mehr als etwa 50 Kohlenstoffatomen gibt. Inspiriert durch den schwedischen Gastwissenschaftler Caspersson, der DNS extrahiert aus der Kalbs-Thymusdrüse mitbrachte, begannen Signer und Caspersson in Bern mit der Technik der Strömungsdoppelbrechung, das Molekulargewicht dieser DNS zu bestimmen. Das Ergebnis ergab, dass die Moleküle aus etwa 40000–80000 Kohlenstoffatomen bestehen. Ausserdem erkannten sie die DNS-Moleküle als längliche Stäbchen, wobei die Basen, die aus planaren Ringe bestehen, senkrecht zur Längsachse des Kettenmoleküls angeordnet sind (SIGNER ET AL., 1938). Von da an begann Signer in seinem Berner Labor mit der systematischen schonenden Extraktion der DNS aus der Kalbs-Thymusdrüse.

Im Mai 1950 besuchte Signer einen Kongress für Kolloide und Biophysik in London und verschenkt 15 Gramm extrahierte DNS an interessierte Wissenschaftler. Da die reine DNS ein watteähnliches Produkt war, wurde Signers Geschenk auch als «**Das Manna aus Bern**» bezeichnet. Einer der glücklichen Empfänger war Maurice Wilkins, der die DNS auch an Rosalind Franklin zur strukturellen Untersuchung weitergab. Signers hochreine DNS war das Material, an dem die Struktur gelöst wurde. Für die Aufklärung der Doppelhelixstruktur erhielten Crick, Watson und Wilkins 1962 den Nobelpreis in Physiologie und Medizin.

MEILI (2003<sub>A,B</sub>) diskutiert auch die Frage, ob die Strukturaufklärung nicht auch hätte in der Schweiz durchgeführt werden können. Er kommt zum Schluss, dass Signer als Wissenschaftler im eigenen Land zu isoliert war und die meisten Fachkollegen nichts von seinen Fähigkeiten und Leistungen wussten. Der herausragende Kristallograph in der Schweiz war damals Paul Niggli (1888–1953) an der ETH Zürich. Er war aber vor allem Theoretiker und engagierte sich ausserdem für mineralogische

Fragestellungen. Sein Schüler Werner Nowacki (1909–1988) war bereits seit 1939 Oberassistent für Kristallographie am Institut für Mineralogie und Petrographie in Bern, habilitierte 1939 und wurde 1949 zum Professor für Kristallographie befördert (ENGEL, 1989). Neben seiner stark theoretischen Ausrichtung baute er kontinuierlich ein Röntgenlabor auf, das dem damals neusten Stand entsprach und speziell die Untersuchung von makromolekularen Kristallen vorsah. Sein Interesse an Proteinstrukturen basierte sicherlich auf seinem Aufenthalt im Sommer 1947 bei Pauling in Pasadena, der am Caltech Biomoleküle strukturell untersuchte. Nach seinen eigenen Aussagen rechnete Nowacki fest damit, bei der strukturellen Untersuchung der DNS mit einbezogen zu werden. Dass dies nicht geschah, betrachtete er als eine der grossen Enttäuschungen in seinem Leben. Sowohl Nowacki als auch Signer waren beide keine besonders kommunikativen Persönlichkeiten, und die fachliche Distanz zwischen einem Institut für organische Chemie und einer Kristallographie am Institut für Mineralogie war sicher für eine Zusammenarbeit nicht besonders förderlich, auch wenn die räumliche Distanz nur weniger als hundert Meter betrug.

### *Herausragende Frauen in der Kristallographie*

Zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts war in England ein naturwissenschaftliches Studium für Frauen zwar möglich, aber eigentlich nicht vorgesehen. Während in Mädchenschulen z. B. nur Rechnen gelehrt wurde, wurde in Jungenschulen Mathematik angeboten. In den klassischen englischen Universitäten existierten «Girl Colleges» im Sinne eines abgeschotteten Bereichs innerhalb der Universität, wo man bevorzugt Fächer wie Hauswirtschaft studierte. Auch der Mensabereich war ursprünglich getrennt für männliche und weibliche Studierende. Wissenschaftliche Gespräche wurden abends unter den männlichen Kollegen in Zigarrenrauch geschwängelter Luft der englischen Clubs geführt. Für junge Frauen waren diese Umstände alles andere als eine optimale Voraussetzung, sich als «Aussenseiterinnen» zu einem naturwissenschaftlichen Studium motivieren zu lassen. Aber trotzdem gab es sie und Frauen mit einem Physik- oder Chemiestudium wandten sich der Kristallographie zu. RAYNER-CANHAM & RAYNER-CANHAM (2008) stellen in ihrem Buch dazu eine interessante Hypothese auf. In der Zeit als die Kristallographie noch eine junge Wissenschaft war, vermittelten ihre akademischen Lehrer und Betreuer den Eindruck einer gewissen Bescheidenheit. Sie schienen ihre Forschung aus Vergnügen und zur schieren Freude zu betreiben. Anfänglich (das sollte sich bald ändern; siehe Rosalind Franklin) gab es in diesem aufstrebenden Wissenschaftszweig noch genügend Freiraum, um sich in einer ziemlich konkurrenzfreien Umgebung ungehindert entwickeln zu können. Dieses Umfeld schien eine besondere Anziehungskraft für Frauen zu besitzen.

William Henry Bragg (der Vater) stellte 1924 die junge und äusserst begabte **Kathleen Lonsdale geb. Yardley** (1903–1971) in seiner Forschungsgruppe an, nachdem sie zuvor, ebenfalls am University College London, einen Mastertitel in

Physik erworben hatte (ROBINSON, 2015). LONSDALE (1929) wies mit Röntgen-Beugungsmethoden nach, dass der Benzolring in Hexamethylbenzol-Kristallen hexagonal und planar ist. Sie war die Erste (LONSDALE, 1931), die die Fourier-Analyse benutzte, um damit die Struktur des kristallinen Hexachlorbenzols zu lösen. Nachdem die Diamantstruktur eine der ersten Strukturen war, die von BRAGG & BRAGG (1913) gelöst wurden, entwickelte sich Lonsdale zur Diamantexpertin. Aufgrund von zusätzlichen schwachen Röntgenreflexen unterschied sie zwei Typen von Diamanten, die sich später als stickstoffreich und stickstoffarm erwiesen. Ausserdem bestimmte sie Einschlüsse in Diamanten und charakterisierte synthetische Diamanten. Die hexagonal-gestapelte «Variante» des Diamants, die erstmals in einem Meteorit gefunden wurde, erhielt ihr zu Ehren den Namen Lonsdaleit. Neueste Untersuchungen scheinen aber zu bestätigen, dass es sich beim Lonsdaleit nicht um eine unabhängige Mineralart, sondern um eine stark verzerrte und fehlerhafte kubische Diamantstruktur handelt (NÉMETH ET AL., 2014). 1945 wurde sie und die Biochemikerin Marjory Stephenson als erste Frauen in die Royal Society gewählt. Vier Jahre später wurde Lonsdale die erste fest angestellte Professorin am University College London. Bis zu diesem Zeitpunkt wurde ihre Arbeit vor allem über kurzfristige Forschungsaufträge finanziert. Sie schrieb 1948 das Buch «Crystals and X-rays» und wurde als Herausgeberin der ersten drei Bänder der «International Tables for X-Ray Crystallography» (ab 1952) bekannt. In den 1960er Jahren begeisterte sie sich für die Untersuchung von kristallinen Konkrementen im menschlichen Körper (z. B. Blasen-, Nieren- und Gallensteine) und verfasste zahlreiche demographische Studien zu diesem Thema.

1935 trat sie mit ihrem Mann den Quäkern (pazifistische Religionsgemeinschaft mit christlichen Wurzeln) bei und musste im Zweiten Weltkrieg ins Gefängnis, weil sie sich weigerte, sich für zivile Verteidigungsdienste registrieren zu lassen oder eine Strafsteuer zu bezahlen. Als Reaktion auf die Atomwaffentests der USA, Sowjetunion und Grossbritanniens verfasste sie 1956 das Buch «Is Peace Possible?» und rief zum Weltfrieden auf.

**Dorothy Crowfoot Hodgkin** (1910–1994) war von 1928 bis 1932 eine der ganz wenigen Chemiestudentinnen in Oxford (FERRY, 1998). Für ihre Promotion wechselte sie nach Cambridge, um unter der Leitung von John Desmond Bernal Sterole (= Sterine: Membranlipide, wichtige Bestandteile der Zellmembran) strukturell zu untersuchen. Sie war von den Möglichkeiten der Röntgenstrukturanalyse so begeistert, dass sie dieser Technik während ihrer gesamten akademischen Karriere treu blieb und viele biologisch relevante Molekülstrukturen erforschte, darunter Pepsin (1934), Cholesterin (1941), Penicillin (1944), **Vitamin B12** (1956) und Insulin (1969). 1934 ging Dorothy Crowfoot zurück nach Oxford und heiratete 1937 den Politologen Thomas Lionel Hodgkin, mit dem sie drei Kinder hatte. Kurz nach der Geburt des ersten Kindes erkrankte sie schwer an Gelenkrheumatismus, worunter sie sehr litt, sich aber nicht von ihren Forschungen abhalten liess. Die spätere britische Premierministerin (1979–1990) Margaret Thatcher fertigte 1946/47 unter ihrer Leitung eine Bachelorarbeit in Chemie an. Dorothy Crowfoot

Hodgkin erhielt 1964 den Nobelpreis für Chemie (Vitamin B12). Sie war die dritte Frau nach Mutter und Tochter Curie, die diese höchste Auszeichnung für Chemie erhielt. Die britische Tageszeitung Daily Telegraph verkündete: «*British woman wins Nobel Prize – £18,750 prize to mother of three*». Die Schlagzeile in der Daily Mail war noch prägnanter: «*Oxford housewife wins Nobel*». Im Observer konnte man frei übersetzt lesen: «*Die freundlich erscheinende Hausfrau Mrs. Hodgkin hat einen Preis für ihr ganz und gar unhausfrauliches Fachkönnen erhalten, für Kristallstrukturen von grossem chemischen Interesse.*»



Abb. 43: Rosalind Franklin (Jewish Chron. Arch./Heritage-Images).

Im Januar 1951 begann **Rosalind Franklin** (1920–1958) als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Kings College in London, wo sich die Arbeitsgruppe um Sir John Randall auf den Bereich Biophysik spezialisiert hatte. Nach ihrer Promotion in Cambridge (1942–1945) über ein Thema zur effizienteren Nutzung der Kohle lernte Franklin 1947–1950 am «Laboratoire Central des Services Chimiques de L'Etat» in Paris das Einmaleins der Röntgenbeugung. Auch dort beschäftigte sie sich mit dem Thema Kohle und pyrolytisch erzeugtem Kohlenstoff, der teils aus kleinen Graphitplättchen, teils aus amorphem mikroporösem Kohlenstoff bestand. In London erhielt sie eine wissenschaftliche Anstellung wegen ihrer Expertise im Bereich der experimentellen Röntgenbeugung. Dies führte aber von Anfang an zu Missverständnissen. Die durchsetzungsfähige und direkte Konfrontation suchende Franklin trifft in London auf ihren Kollegen Maurice Wilkins, der als schüchtern und äusserst zurückhaltend beschrieben wird. Dem Zeitgeist folgend ging Wilkins davon aus, dass sie als Frau ihm als eine Art Laborantin unterstellt sei. Sir Randall musste erst klarstellen, dass Franklin als selbständige Wissenschaftlerin auf dem Gebiet der DNS-Struktur forschen wird. Diese Entscheidung war für Wilkins besonders verletzend, da er bisher dieses Thema bearbeitete. In den zahlreichen Berichten und Biographien rund um die Entdeckung der DNS Struktur finden sich viele widersprüchliche Angaben und Interpretationen zur Person Rosalind Franklin und zur zwischenmenschlichen Situation am Kings College in London. Aber folgende Beschreibung lässt sich unvoreingenommen extrahieren: Sie war eine kulturell gebildete und interessierte, selbstbewusste junge Frau mit starkem sozialem Engagement. In ihrem wissenschaftlichen Tätigkeitsbereich zeichnete sie sich durch grossen Enthusiasmus und hohe Fachkompetenz aus. Offensichtlich fühlte sie sich aber in ihrem neuen Arbeitsumfeld nicht besonders wohl. Zusammen mit ihrem Doktorand Raymond Gosling hat sie den Grundstein zur Lösung der DNS Doppelhelix-Struktur gelegt. Sie hatten eine Beugungsaufnahme der DNS angefertigt, aus der die Existenz der Doppelhelix ersichtlich war und daraus auch die richtigen Schlüsse und Interpretationen gezogen.

Nach ihren Untersuchungen an der DNS wechselte Franklin 1953 verbittert zum Birkbeck College der Universität London. Dort leitete sie eine Arbeitsgruppe, in der bahnbrechende Arbeiten über die Molekularstruktur von Viren (z. B. Tabakmosaikvirus, Poliovirus) ausgeführt wurden. 1958 verstarb Franklin im Alter von 38 Jahren. Ihr Teammitglied und späterer Nachfolger Aaron Klug führte ihre Forschungen fort und erhielt dafür 1982 den Nobelpreis in Chemie.

### **Ausgewählte und zum Teil widersprüchliche Literatur zum Thema Rosalind Franklin und die DNS**

- GERHARD FRÖHLICH: *Plagiate und unethische Autorenschaften*. Information – Wissenschaft & Praxis, 2006, 57, Heft 2, 81–89.
- JENIFER GLYNN: *Rosalind Franklin, 1920–1958*. in: E. Shils, C. Blacker (Hrsg.): *Cambridge Women – Twelve Portraits*. University Press, Cambridge 1995.
- AARON KLUG: *The Discovery of the Double Helix*. in: T. Krude (Hrsg.): *DNA, Changing Science and Society*. University Press, Cambridge 2003.
- BRENDA MADDOX: *Rosalind Franklin. Die Entdeckung der DNA oder der Kampf einer Frau um wissenschaftliche Anerkennung*. Campus, Frankfurt am Main 2002.
- ANNE SAYRE: *Rosalind Franklin and DNA*. W. W. Norton & Co., New York 1975.
- JAMES D. WATSON: *Die Doppel-Helix*. Rowohlt, Hamburg 1968, 1993.

### *Eine Intrige gegen Rosalind Franklin*

Zum Verlauf einer einmalig skrupellos-dreisten Geschichte sind einige Vorkenntnisse notwendig: Zur Biophysik am Kings College in London gab es in Cambridge eine konkurrierende Gruppe am Cavendish-Laboratorium. Leiter und Cavendish-Professor 1938–1953 war dort William Lawrence Bragg. Bragg hatte noch eine Rechnung mit Pauling offen, der ihm bei der Beschreibung der Protein  $\alpha$ -Helix zuvorgekommen war. Es wäre Bragg eine Genugtuung gewesen, mit der Lösung der DNS Struktur den Spieß umzudrehen. Am Cavendish Laboratorium leitete seit 1947 Max Perutz mit finanzieller Unterstützung des Medical Research Councils die Abteilung «Molekularstruktur biologischer Systeme». Dieses Themengebiet war auch international äusserst attraktiv. Der US-Amerikaner James Watson kam 1951 23-jährig direkt nach seiner Promotion in Zoologie aus Bloomington (Indiana) zur Arbeitsgruppe von Perutz, um die DNS zu studieren. In der gleichen Forschungsabteilung arbeitete auch seit 1949 der Brite Francis Crick an seinem Dissertationsthema über die Kristallstruktur des Hämoglobins. Crick ist ebenfalls Spezialist in der Röntgenbeugung, wie seine Koautorenschaft an einer Untersuchung über die Auswirkung einer schrauben-ähnlichen atomaren Anordnung (Beispiel  $\alpha$ -Helix) auf das Röntgen-Beugungsbild ausweist (COCHRAN ET AL. 1952). Seit Jahren sind Wilkins in London, der dort mit Rosalind Franklin persönliche Probleme hat, und Crick in Cambridge gute Freunde. Als dritter in diesem Freundschaftsbund kommt jetzt noch Watson hinzu, der sich mit Crick die Lösung der DNS Struktur zum Ziel gesetzt hat. Beide gelten als Erfinder des DNS-Doppelhelix-

Modells. Alle drei Crick, Watson und Wilkins erhielten 1962 den Nobelpreis in Medizin für die Struktur der DNS und deren Bedeutung für den Informations-transfer in lebender Materie. Man spekuliert, dass Wilkins diese Ehrung nicht zuletzt darum erhielt, um nach dem Tod von Rosalind Franklin die Bedeutung des Kings College an der DNS Strukturforschung hervorzuheben.

### Einige Kriterien für die Vergabe eines Nobelpreises:

Die Bedeutung einer mit dem Nobelpreis gewürdigten Forschungsarbeit muss langlebig sein, das heisst, dass der Nobelpreis bis zu 50 Jahren nach der «Entdeckung» vergeben werden kann. Der Nobelpreis kann nicht an verstorbene Personen vergeben werden. Ein Nobelpreis darf nicht an mehr als drei Personen gleichzeitig vergeben werden.

Die wissenschaftlichen Dreistigkeiten, die der Entdeckung der DNS zu Grunde lagen, werden in der Literatur wiederum äusserst widersprüchlich analysiert und interpretiert. Auch hier sollen nur die unbestrittenen Umstände zur Sprache kommen: Die Forschergruppe aus Cambridge (Watson und Crick) erhielten, ohne Wissen und Einwilligung der Urheberin (Rosalind Franklin), Einblick auf das gelungenste Röntgenbeugungsbild der DNS. Die Ergebnisse einer Evaluation des Kings College durch den Medical Research Council mit allen Detailergebnissen Franklins händigte Perutz als Gutachter vom konkurrierenden Cavendish Labor seinen Kollegen Watson und Crick aus.

Mit diesen Informationen verfassten WATSON UND CRICK (1953) einen Artikel über das Modell der molekularen Struktur von Nukleinsäuren (Abb. 44), für den sie später den Nobelpreis erhielten. In einem Begleitbrief von Lawrence Bragg an den Herausgeber der Zeitschrift Nature verweist Bragg auf die weitreichende Bedeutung dieser Publikation und empfiehlt, dass die Arbeit ohne die allgemein übliche

externe Begutachtung zum Druck angenommen werden sollte. Dies geschieht auch, und am 25. April 1953 erscheint der Artikel im Druck. Nachdem Sir Randall bei seinem Freund, einem Herausgeber der Zeitschrift Nature, Druck gemacht hatte (EDITORIAL, 2013), wurde auch ein Artikel zum Thema DNS aus dem Kings College (WILKINS ET AL., 1953) ohne Begutachtung im gleichen Heft vorgesehen. Erbozt über diese Abläufe forderte Rosalind Franklin, dass auch ihr Artikel (FRANKLIN & GOSLING, 1953A), der den experimentellen Nachweis für eine Doppelhelix in der DNS Struktur enthielt, ohne Evaluation gedruckt würde. Diesem Gesuch wurde ebenfalls entsprochen, und somit erschienen alle

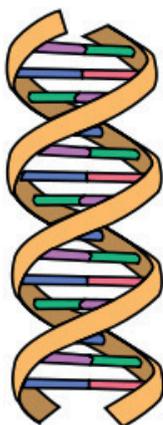


Abb. 44: Schematische Darstellung der DNS Doppelhelixstruktur. Phosphatrückgrad: beige; Nukleinbasen: Adenin (grün), Thymin (lila), Guanin (blau) und Cytosin (rot).

drei Artikel im gleichen Heft. Im Juli des gleichen Jahrs erfolgte die Publikation des zweiten Artikels von FRANKLIN & GOSLING (1953b) mit der Strukturlösung der DNS. Die Eile in der die Publikationen erfolgten wird verständlich, wenn man berücksichtigt, dass PAULING & COREY (1953) bereits im Dezember 1952 ein Manuskript zur Struktur der DNS eingereicht hatten, das im Februar 1953 in den Proceedings of the National Academy of Sciences im Druck erschien. Diese Veröffentlichung enthielt das Model einer Dreifachhelix der DNS, und die Nature-Artikel widersprachen diesem Modell.

Nachwort: Für die technische Durchführung der alles entscheidenden DNS Röntgenaufnahme Nr. 51 war Franklins Doktorand Raymond Gosling (1926–2015) verantwortlich (EDITORIAL, 2013). Gosling, der zuvor schon 5 Jahre als Krankenhausarzt gearbeitet hatte, erhielt 1954 seinen Dokortitel in Physik für seine Promotionsarbeit «X-ray Diffraction Studies of Desoxyribose Nucleic Acid» am Kings College in London. Nach einem längeren Aufenthalt in der Karibik (University of the West Indies) kehrte er 1967 nach Grossbritannien an die Medical School des Guys Hospital in London zurück und arbeitete dort als Hochschullehrer für medizinische Physik. Sein Beitrag zur DNS Struktur blieb eine Randnotiz. Francis Crick (1916–2004) promovierte ebenfalls 1954 in Cambridge mit der Arbeit: «X-Ray Diffraction: Polypeptides and Proteins» und erhielt 1962 den Nobelpreis. Da Rosalind Franklin zum Zeitpunkt der Verleihung des Nobelpreises für die Struktur der DNS bereits verstorben war, kam sie für eine entsprechende Ehrung nicht in Betracht.

### Weitere Nobelpreisträger vom Cavendish Laboratorium



**Max Ferdinand Perutz** (geb. 1914 in Wien, gest. 2002 in Cambridge) erhielt 1962 zusammen mit seinem Mitarbeiter **John Kendrew** (1917 Oxford–1997 Cambridge) den Nobelpreis in Chemie für die Strukturlösung der Proteine Hämoglobin und Myoglobin. Übrigens im selben Jahr als ihre Arbeitskollegen Watson und Crick, ebenfalls aus der Abteilung «Molekularstruktur biologischer Systeme» des Cavendish Laboratoriums, den Nobelpreis in Medizin (DNS) erhielten. Wir erinnern uns, dass Perutz als Gutachter den Forschungsbericht von Franklin an Watson und Crick weitergeleitet hatte. Perutz soll

Abb. 45: Max Perutz zusammen mit seiner Frau Gisela auf dem Ball anlässlich der Nobelpreisvergabe 1962.

sich später zu diesem ethisch nicht vertretbaren Vorgang geäußert haben: *«Er sei in Verwaltungsangelegenheiten unerfahren und arglos gewesen.»*

Der Lebenslauf von Perutz (RHODES, 2012) ist typisch für eine Generation mit jüdischer Abstammung in der Zeit zwischen den beiden Weltkriegen: 1936 Studienabschluss (Biochemie) an der Universität Wien; anschliessend Emigration nach Cambridge, wo seine Doktorarbeit von William Lawrence Bragg betreut wurde; 1939 mit Ausbruch des Zweiten Weltkriegs Internierung von deutsch- und österreichstämmigen Einwanderern nach Neufundland (Kanada), Rückkehr nach England, Beteiligung an einem militärischen Forschungsprojekt zur Konstruktion eines unsinkbaren Flugzeugträgers aus Pykrete. Pykrete ist ein Verbundwerkstoff aus 14 % Sägemehl und 86 % Wassereis. Nach dem Krieg wird Perutz 1947 mit der Unterstützung Braggs Leiter der Abteilung «Molekularstruktur biologischer Systeme» am Cavendish-Laboratorium in Cambridge.

Das Phasenproblem bei den azentrischen Proteinen wurde durch Perutz und Mitarbeiter (GREEN ET AL., 1954; PERUTZ 1956) durch isomorphen Einbau von Schwermetallen (Quecksilber) im Protein gelöst. Dazu vergleicht man die Röntgen-Beugungsdaten zwei isomorpher Strukturen, eine mit und eine ohne Schwermetalle. Dieser «Trick» ermöglichte die Lösung der Hämoglobin- (BRAGG & PERUTZ, 1954; PERUTZ, 1956) und Myoglobinstruktur (KENDREW ET AL., 1958). Auch heute noch wird diese Technik bei der Lösung von Proteinstrukturen angewandt. Die strukturellen Untersuchungen von Perutz und Kendrew waren der Schlüssel zum Verständnis des Sauerstofftransports vom Blut in die Muskeln.

**Hämoglobin** ist der eisenhaltige Proteinkomplex, der in den roten Blutkörperchen der Wirbeltiere über ein Eisenion Sauerstoff bindet, transportiert und abgeben kann. Hämoglobin verleiht dem Blut die rote Farbe.

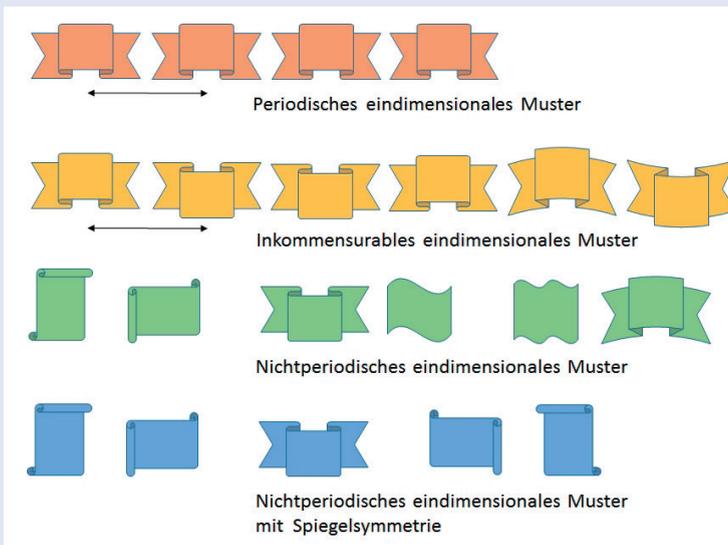
**Myoglobin** ist ein Muskelprotein aus der Gruppe der kugelförmigen Proteine, das ebenfalls ein sauerstoffbindendes Eisenion besitzt. Myoglobin kann Sauerstoff aufnehmen und wieder abgeben und ist für den intramuskulären Sauerstofftransport verantwortlich. Es übernimmt den Sauerstoff aus dem Blut vom Hämoglobin und gibt ihn am Ort der physiologischen Verbrennungsprozesse in den Muskelzellen wieder ab.

Neben seinen wissenschaftlichen Ambitionen in der Molekularphysik war Perutz auch äusserst interessiert an den globalen Zusammenhängen von Wissenschaft und Politik (PERUTZ, 1999). Nach den Anschlägen vom 11. September 2001 schrieb er dem britischen Premier Tony Blair und appellierte an ihn, nicht mit militärischen Mitteln zu antworten:

*«Ich bin alarmiert durch die amerikanischen Rufe nach Vergeltung und besorgt, dass Präsident Bushs Rache zum Tod tausender unschuldiger Menschen führen und uns in eine Welt aus eskalierendem Terror und Gegenterror stürzen wird. Ich hoffe, dass Sie ihren mässigen Einfluss dazu nutzen können, dass dies nicht passiert.»*

## Periodizität und Nichtperiodizität

Ein **periodischer Kristall** ist durch ein Motiv (Baustein) gekennzeichnet, das durch Verschiebung um einen bestimmten Betrag in den drei Raumrichtungen zu einem unendlich grossen Muster erweitert werden kann. In einem hypothetischen eindimensionalen Kristall haben alle identischen Bausteine den gleichen Abstand, der als Translationsbetrag bezeichnet wird (*Abb. 46*). Im dreidimensionalen Fall wird eine Elementarzelle durch drei Vektoren mit der Länge der Translationsbeträge aufgespannt. In einem Röntgen-Beugungsexperiment an einem periodischen Kristall entsteht ein Beugungsdiagramm von Punkten, wobei der Abstand der Punkte in Beziehung zu den Translationsbeträgen steht.



*Abb. 46:* Eindimensionale Anordnungen eines Motivs als Beispiele für periodische und nicht-periodische Kristalle.

In einem **inkommensurablen Kristall** ist das Motiv innerhalb des Musters nicht identisch, sondern jeweils leicht modifiziert (*Abb. 46*). Für die ähnlichen Bausteine gilt das gleiche Translationsprinzip wie für einen streng periodischen Kristall. Zusätzlich zu den Beugungspunkten eines periodischen Kristalls entstehen in einem Röntgenexperiment schwache Satellitenreflexe, die inkommensurabel (nicht zusammen messbar) mit den Hauptreflexen sind. Die Satellitenreflexe (*Abb. 47*) können in höheren (zusätzlichen) Dimensionen indiziert werden.

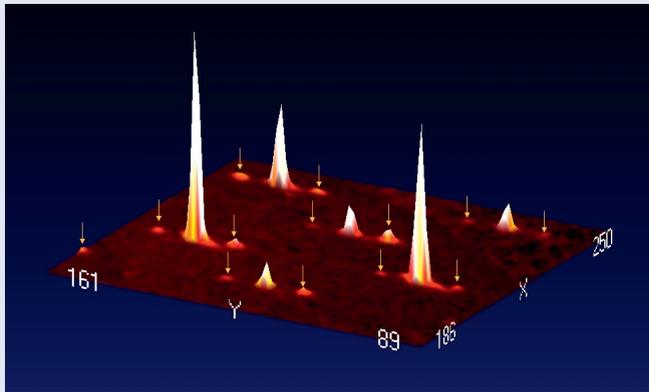


Abb. 47: Dreidimensionale Darstellung eines Einkristall-Beugungsbildes vom inkommensurabel modulierten Mineral Wagnerit  $(\text{Mg,Fe})_2\text{PO}_4(\text{F,OH})$ . Die Höhe der Reflexe repräsentiert ihre Intensität. Die mit Pfeilen gekennzeichneten Satellitenreflexe dekorieren die Schultern der intensiven Hauptreflexe, die einem periodischen Gitter entsprechen.

Eine **nichtperiodische Anordnung** von Bausteinen besitzt keine Translationssymmetrie (Abb. 46). Solche Strukturen sind z.B. für Gläser charakteristisch, die amorph sind und somit keinerlei Symmetrie besitzen. Im Röntgen-Beugungsdiagramm produzieren sie kein Muster von Punkten.

Wie aber die Penrose-Kachelmuster (Abb. 49a) zeigen, können auch nicht-periodische Anordnungen geordnet sein, so dass sie **Spiegel- und Drehsymmetrie** aufweisen. Optische Beugungsexperimente an einem Penrose-Kachelmuster ergeben ein scharfes Punktediagramm (McKAY, 1982). Ein **Quasikristall** ist ein dreidimensionales Analogon zum Penrose-Kachelmuster, also geordnet aber ohne Translationssymmetrie, und liefert ebenfalls im Röntgenexperiment ein Punktediagramm, das die Symmetrie des Musters wiedergibt.

### *Es kann nicht sein, was nicht darf sein...: Ende eines Paradigmas*

Mindestens seit der Interpretation der Beugung von Röntgenstrahlen am Kristall durch Sohn und Vater Bragg galt die Lehrmeinung, dass einem Kristall ein dreidimensionales periodisches Gitter zugrunde liegt. Heute fasst man den Begriff Ordnung im Kristall viel weiter als mit dem ursprünglichen Kriterium der Periodizität. Die neue Definition sagt nicht mehr, was ein Kristall strukturell ist, sondern sie beruht auf der Existenz eines Beugungsbildes von Punkten, das ein Kristall produziert (LIFSHITZ, 2007; GRIMM, 2015). Aus dem Vorhandensein dieser Beugungsreflexe schliesst man auf eine Fernbereichsordnung im atomaren Aufbau.

GOLDSCHMIDT ET AL. (1931) bestätigten ältere Messungen, dass beim Mineral Calaverit (Gold-Silber-Tellurid) das Gesetz der rationalen Flächenindizes nicht erfüllt ist. Erst als die Grundlagen für inkommensurabel modulierte Strukturen (siehe unten) durch DE WOLFF & VAN AALST (1972) und JANNER (1972) gelegt waren (CHAPUIS, & ARAK-CHEEVA, 2013), konnten SCHUTTE & DE BOER (1988) die Struktur des Calaverit unter Einbeziehung der Satellitenreflexe in einer vierdimensionalen Raumgruppe lösen. Inkommensurable Kristalle haben Strukturen, in denen Atompositionen gegenüber einem periodischen Gitter durch eine periodische Modulation verschoben sind. Dabei ist die Wellenlänge der Modulation unterschiedlich zu den Gitterkonstanten, also inkommensurabel. Die Gesamtstruktur ist daher nichtperiodisch.

### Modulation der Struktur des Calaverits

Unter Vernachlässigung von Satellitenreflexen wurde die Durchschnittsstruktur des Calaverits von TUNELL & KSANDA (1935), TUNELL & PAULING (1952) und PERTLIK (1984) in einer konventionellen (dreidimensionalen) Raumgruppe gelöst. Die inkommensurable Modulation (SCHUTTE & DE BOER, 1988), die auch die Kristalltracht beeinflusst (GOLDSCHMIDT ET AL., 1931), zeigt sich in der Verschiebung der Te Positionen, was mit einer fluktuierenden Wertigkeit zwischen  $Au^{1+}$  und  $Au^{3+}$  begründet wird. Durch die Modulation ist  $Au^{1+}$  zweifach und  $Au^{3+}$  vierfach von Te koordiniert.

Ein weiteres mit Erklärungen kommentiertes Beispiel von inkommensurabel modellierten Strukturen bei Mineralien folgt am Ende dieses Kapitels (Abb. 51 und 52).

Seit Generationen lernen Studenten in den Kristallographievorlesungen, dass fünfzählige Drehachsen in Kristallstrukturen nicht möglich sind, weil ihre Existenz dem Prinzip der Translation widerspricht. Es ist nicht möglich, eine Fläche lückenlos mit regelmässigen Fünfecken zu parkettieren (Abb. 48). Im Gegensatz dazu ist eine lückenlose Anordnung von Rechtecken, gleichseitigen Dreiecken, Quadraten und Sechsecken möglich. Daher war auch z. B. das Ikosaeder, ein Polyeder, der durch

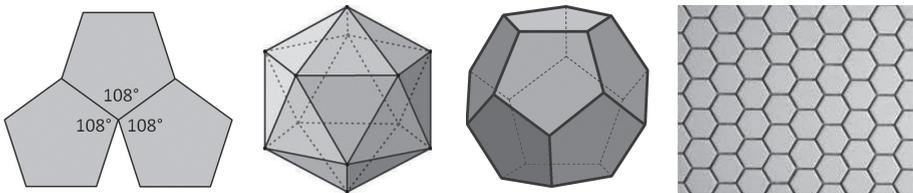


Abb. 48a–c: Von links nach rechts – Regelmässige Fünfecke können nicht zweidimensional lückenlos angeordnet werden; Ikosaeder und Pentagondodekaeder, platonische Körper mit sechs fünfzähligen Achsen, waren bis zur Entdeckung der Quasikristalle als Kristallform nicht erlaubt; reguläre Parkettierung durch Sechsecke.

zwanzig gleichseitige Dreiecke begrenzt ist (Abb. 48), in der Kristallographie als Kristallform nicht «erlaubt». Ein Ikosaeder besitzt sechs fünfzählige Drehachsen. Entsprechendes gilt auch für das Pentagondodekaeder, das durch zwölf regelmäßige Fünfecke begrenzt ist. Der Pyrit  $\text{FeS}_2$  besitzt häufig die Form eines kubischen Pentagondodekaeders, dabei sind aber die begrenzenden Fünfecke nicht gleichseitig, sondern jede Fläche besitzt vier kürzere und eine längere Kante. Dies verhindert fünfzählige Drehachsen.

Einen neuen Aspekt zum Verständnis des Ordnungsbegriffs führte PENROSE (1974) mit seinen Kachelmustern ein. Unter einem zweidimensionalen Penrose Muster versteht man eine Anordnung von zwei unterschiedlichen Arten von Kacheln (z. B. Rauten mit gleicher Kantenlänge aber unterschiedlichen Winkeln) zu einem lückenlosen nichtperiodischen Muster. Diese Anordnung kann so gewählt werden, dass nichtperiodische Muster mit fünfzähligen Drehachsen entstehen (Abb. 49a).

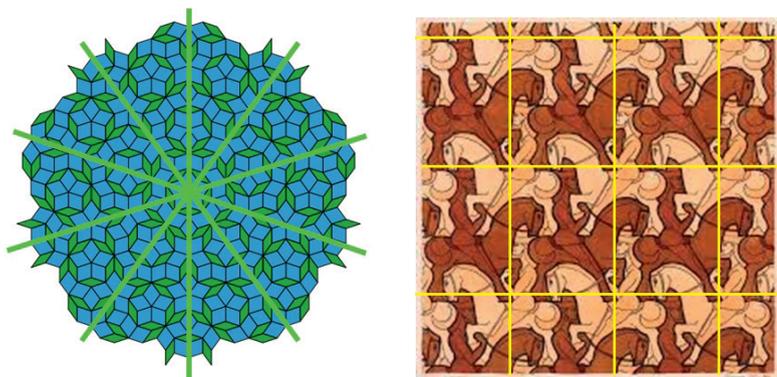


Abb. 49a: Links – Nichtperiodisches Penrose-Kachelmuster mit einer fünf-zähligen Drehachse im Zentrum und Spiegellinien (hell grün). Abb. 49b: Rechts – Periodische Anordnung von Reitern (Escher); die periodische Wiederholung wird durch das gelbe Raster verdeutlicht.

Nichtperiodische Parkettierungen wurden zuerst nur als interessante ästhetische oder mathematische Strukturen betrachtet. MACKAY (1982) zeigte, dass solche Penrose Muster, obwohl ohne Periodizität, ein scharfes Beugungsdiagramm mit einer 10-fachen Drehachse produzieren. Nur zwei Jahre später berichten SHECHTMAN ET AL. (1984):

*«Wir haben einen metallischen Festkörper (Al-Legierung mit 14 at. % Mn) gefunden, der Fernbereichsordnung aufweist aber ikosaedrische Punktsymmetrie besitzt. Dieses Ergebnis ist nicht im Einklang mit der Gittertranslation. Das Beugungsbild ist scharf und entspricht dem eines Kristalls, aber es kann nicht mit einem Bravais-Gitter indiziert werden.»*

Wenig später vervollständigen LEVINE & STEINHARDT (1984) das Bild und schreiben:

*«Ein Quasikristall ist die natürliche Erweiterung der Nomenklatur eines Kristalls hin zu Strukturen mit quasiperiodischer statt periodischer Translationsordnung ... Wir*

*berechnen analytisch das Beugungsbild eines idealen Quasikristalls und zeigen, dass das neulich beobachtete Elektronen-Beugungsdiagramm einer Al-Mn Legierung ganz ähnlich zu einem ikosaedrischen Quasikristall ist.»*

Interessanterweise wurde der Artikel von Levine & Steinhardt (Doktorand und sein Doktorvater) zwei Wochen vor dem Erscheinungsdatum der Entdeckung von SHECHTMAN ET AL. (1984) zur Publikation eingereicht (HARGITAI, 2011). Ursprünglich umfasste die Doktorarbeit von Dov Levine eine mathematische Untersuchung der Eigenschaften von Penrose Parkettierungen. Als sie aber von Dritten erfuhren, dass ihre theoretischen Ergebnisse über mögliche Ordnungszustände in Festkörpern tatsächlich in einer Metalllegierung gefunden wurden, nutzen sie die Gelegenheit und erweiterten ihr Manuskript.

CHAPUIS & ARAKCHEEVA (2013) resümieren, dass diese neuen Arten von Festkörperstrukturen (inkommensurabel modulierte Kristalle und Quasikristalle) ein diskretes Beugungsbild gemeinsam haben, das mit mehr als drei ganzen Zahlen (in mehr als drei Dimensionen) vollständig indiziert werden kann. Daher können diese Strukturen unter dem Begriff «nichtperiodische Kristalle» zusammengefasst werden.

**Daniel Shechtman** (geb. 1941 in Tel Aviv), ein israelischer Physiker, erhielt 2011 den Nobelpreis in Chemie für die Entdeckung der Quasikristalle. Während seines dreijährigen Forschungsaufenthaltes 1972–1975 als Stipendiat in den Aerospace Research Laboratories bei Dayton (Ohio) beschäftigte er sich mit der Mikrostruktur und den physikalisch-metallurgischen Eigenschaften von Titan-Aluminiden. Seit 1975 arbeitete er am Institut für Materialwissenschaften der Technischen Universität Technion in Haifa. Es folgte 1981–1983 ein Sabbatical an der Johns-Hopkins University (Baltimore), wo er die Grundlage für die Entdeckung der Quasikristalle legte. Seit 2004 ist Shechtman auch Professor für Materialwissenschaften an der Iowa State University.

Shechtmans Entdeckung wurde lange kritisiert: *«Es gibt keine Quasikristalle, nur Quasi-Wissenschaftler»* soll der 1994 verstorbene Chemie-Nobelpreisträger Linus Pauling gesagt haben. Pauling war fest überzeugt und versuchte auch zu beweisen, dass «Quasikristalle» Artefakte seien, die durch Verzwilligung erklärt werden können (PAULING, 1985, 1987).

Der Leiter von Shechtmans Forschungsgruppe empfahl Shechtman, noch einmal die Lehrbücher zu lesen, und drängte ihn daraufhin, die Gruppe zu verlassen, um sie nicht zu blamieren (WEWETZER, 2011). Max Plank soll in seiner wissenschaftlichen Biographie geschrieben haben (aus dem Englischen (HARGITAI, 2011) übersetzt):

*«Eine neue wissenschaftliche Erkenntnis triumphiert nicht, weil sie die Gegner überzeugt und ihnen den richtigen Weg zeigt, sondern weil die Opponenten langsam aussterben und eine neue Generation heranwächst, die mit der Neuheit vertraut ist.»*

Mit der Entdeckung der Quasikristalle, die wegen des nichtperiodischen Bauprinzipis die Welt der Kristallographie revolutionierten, erhoffte man sich auch neue Anwendungsmöglichkeiten. Heute, 30 Jahre nach der ersten Beschreibung der

## Paulings Argument gegen Quasikristalle

Auf den ersten Blick war die Skepsis von Pauling durchaus berechtigt. Als SHECHTMAN ET AL. (1984) die Existenz von Quasikristallen publizierten, basierte ihre Entdeckung vor allem auf Elektronenbeugungsexperimenten an bis zu 2  $\mu\text{m}$  grossen Körnern, die ein scharfes Beugungsbild charakteristisch für ikosaedrische Symmetrie lieferten. Eine Kristallstruktur des Quasikristalls wurde nicht präsentiert. Die Grundlagen dazu waren damals noch nicht ausgereift. Pauling glaubte, dass ein entsprechendes Beugungsdiagramm auch von einem Zwilling produziert werden könnte.

Kristalle mit z.B. pseudo-pentagonalem Habitus waren bekannt und konnten bis dahin immer als Zwillinge interpretiert werden. Auch im Mineralreich gibt es Beispiele dafür. Das Calcium-Vanadylsilikat Pentagonit  $\text{Ca}(\text{VO})(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \times 4\text{H}_2\text{O}$  (STAPLES ET AL., 1973) besitzt einen idealisierten prismatischen Habitus mit fünfzähliger Drehachse (Abb. 50), aber die einspringenden Winkel entlarven diesen Habitus eindeutig als Zwilling (bzw. Fünfling). Die unterschiedlichen Zwillingsektoren können bei diesem Mineral auch mit dem Polarisationsmikroskop unterschieden werden. Röntgenographische Strukturuntersuchungen bestätigten das Zwillingensmodell aus fünf orthorhombischen Sektoren (EVANS, 1973). Das Röntgenbeugungsdiagramm eines solchen Fünflings entlang der Prismenachse zeigt eine zehnzählige Drehachse, und die Überlagerung der orthorhombischen Sektoren erweckt den Eindruck einer nicht periodischen Anordnung der Reflexe. Der Unterschied zwischen der Kristallstruktur eines orthorhombischen Fünflings und einem Quasikristall besteht darin, dass im Fünfling jeder Sektor für sich periodisch ist. Im Quasikristall existieren keine periodischen Sektoren.

Erste quantitative Röntgenstrukturanalysen an ikosaedrischen Quasikristallen gehen erst auf das Jahr 1988 zurück (STEURER & DELOUDI, 2007). Paulings Kritik an Quasikristallen verstummte dann.

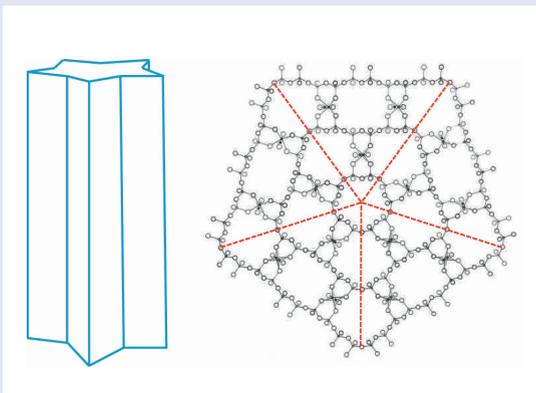


Abb 50: Links – idealisiertes pseudo-pentagonales Prisma des Minerals Pentagonit  $\text{Ca}(\text{VO})(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (STAPLES ET AL., 1973). Die einfallenden Winkel charakterisieren den Habitus als Fünfling, zusammengesetzt aus orthorhombischen Sektoren. Rechts – Die Zwillingstruktur entlang der pseudo-fünzfähligen Achse wurde aus den periodischen in der Strukturlösung bestimmten Sektoren (begrenzt durch rote gestrichelte Linien) reproduziert (EVANS, 1973).

Quasikristalle, gibt es allerdings keine kommerziellen Anwendungen, obwohl intensiv im Bereich der Materialwissenschaften daran geforscht wurde. Potentielle Einsatzbereiche (DUBOIS, 2012) bestehen z. B. im Bereich der Solartechnologie für Solarzellen, die den Infrarotanteil der Strahlung absorbieren; für harte Antihaftbeschichtungen mit geringem Abrieb als Ersatzprodukt für Teflon und für andere Spezialbeschichtungen mit besonderen Eigenschaften wie geringer thermischer Ausdehnung oder Oxidations- und Korosionsresistenz. Dass kommerzieller Einsatz bisher ausblieb, hängt sicherlich mit den relativ hohen Produktionskosten von Quasikristallen zusammen, die in Konkurrenz zu bereits günstigeren markterprobten Materialien stehen.

Als 2009 Quasikristalle erstmals auf der Erde gefunden wurden und später Anerkennung als Mineral fanden (Ikosaedrit,  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$  (BINDI ET AL., 2011) und Decagonit,  $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$  (BINDI ET AL., 2015)), betrachteten einige dies als Revolution in der Mineralogie (BINDI & STEINHARDT, 2016), da ein solcher Fund die Skeptiker hinsichtlich der Langzeitstabilität (Millionen Jahre) der Quasikristalle überzeugen würde. Der derzeitige Stand der Forschung ist die Annahme, dass die terrestrischen Quasikristalle Teil eines kohligen Chondrits sind, also eines Meteorits, der auf die Bildung unseres Solarsystems vor 4,5 Milliarden Jahren zurückgeht. Als offene Frage diskutiert man, ob der für einen Meteoriten dieses Typs ungewöhnliche Al-Gehalt im Ikosaedrit und Decagonit während des Impakts durch Separation aus einer Al-führenden FeNi Phase entstand, oder ob die Anreicherung von Al bereits im solaren Nebel vor dem Impakt geschah (BINDI & STEINHARDT, 2016).

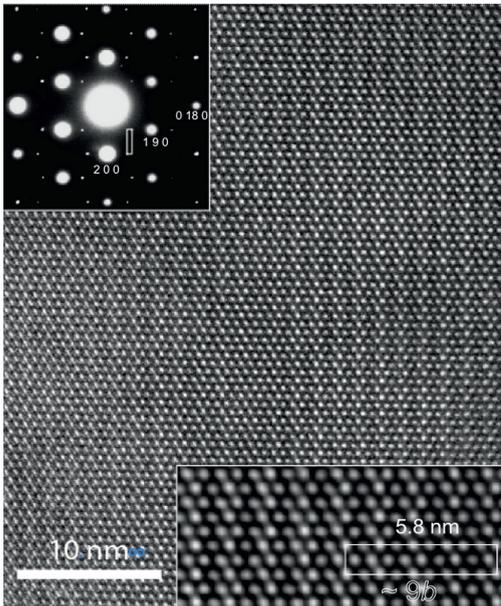


Abb. 51: Das Elektronen-Beugungsdiagramm (oben links) zeigt starke Reflexe, die auf gedachten vertikalen Linien angeordnet sind. Jeweils zwischen diesen Linien erkennt man die schwachen aber scharfen Satellitenreflexe, die nicht auf vertikalen Linien liegen, sondern abwechselnd rechts und links von der Linie abweichen. Diese Abweichung ist typisch für ihren inkommensurablen Charakter. Näherungsweise wurden die Beugungsreflexe in einer Elementarzelle mit einer neunfachen Überstruktur entlang **b** indiziert. Das zentrale Hauptbild, das an ein Textilmuster erinnert, zeigt die mit einem hochauflösenden Elektronenmikroskop abgebildete Mikrostruktur des Minerals Wagnerit (LAZIC ET AL., 2014). Der Ausschnitt rechts unten ist eine Vergrößerung des Musters mit Lage der Elementarzelle (Reproduced with permission of the International Union of Crystallography).

Während sich Quasikristalle auf intermetallische Legierungen zu beschränken scheinen, sind inkommensurabel modulierte Strukturen viel häufiger und treten z.B. auch als Übergangsphasen bei Hochtemperaturumwandlungen auf. Eine der ersten im Detail untersuchten inkommensurablen Strukturen war die des  $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$  (DE WOLFF, 1974; VAN AALST ET AL., 1976). Auch im Mineralreich sind inkommensurabel modulierte Strukturen relativ weit verbreitet. Da die Satellitenreflexe oft schwach sind, blieben sie lange in Röntgen-Beugungsexperimenten für die Strukturlösung unberücksichtigt, obwohl die Satelliten im Elektronen-Beugungsexperiment mit dem Transmissions-Elektronenmikroskop deutlich hervortreten.

Vertreter der Melilitgruppe, Fresnoit und Levyclaudit waren die ersten Mineralstrukturen, die als inkommensurabel verfeinert wurden (BINDI, 2008). Auch Wagnerit ( $\text{Mg,Fe}_2\text{PO}_4(\text{F,OH})$ ), ein Phosphatmineral der Triplit-Triplodit Obergruppe (CHOPIN ET AL., 2014), besitzt eine inkommensurabel modulierte Struktur (LAZIC ET AL., 2014). Die Modulation verändert sich in Wagnerit-Mischkristallen mit dem Einbau des grösseren  $\text{Fe}^{2+}$  anstelle des kleineren Mg. Man kann die beobachtete Modulation am einfachsten veranschaulichen, wenn man berücksichtigt, dass die Struktur durch den Fe für Mg Ersatz verspannt wird. Die Struktur gleicht diese Verspannung durch eine energetisch günstigere «Kräuselung» (Modulation) entlang einer kristallographischen Achse aus, so dass im Beugungsexperiment zusätzliche Satellitenreflexe auftreten. Im Falle des Wagnerits kann die Struktur auch näherungsweise kommen-surabel (je nach Mg, Fe Substitution) mit unterschiedlichen Überstrukturen beschrieben werden (CHOPIN ET AL., 2014). Die kristallographische **b**-Achse nimmt dann vielfache Werte (2, 3, 5, 7, 9) der periodischen Basisstruktur an (Abb. 51 und 52). Die nur näherungsweise korrekte Überstruktur besitzt den Vorteil, dass die Struktur in einem dreidimensionalen Model wiedergegeben werden kann.

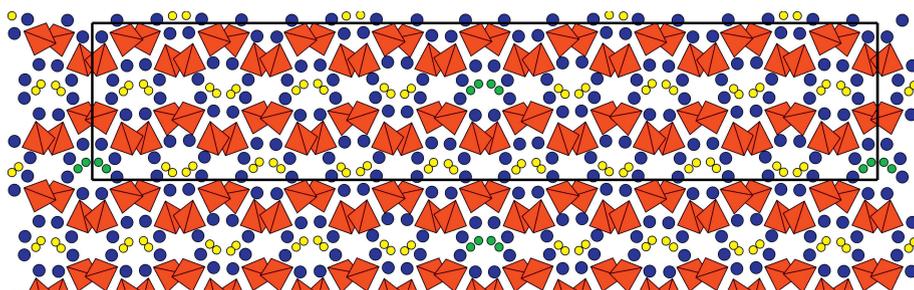


Abb 52: Schematische Darstellung der Wagneritstruktur ( $\text{Mg,Fe}_2\text{PO}_4(\text{F,OH})$ ) mit einer neunfachen Überstruktur, die aus Röntgen-Einkristall-Beugungsdaten bestimmt wurde (ARMBRUSTER ET AL., 2008). Rote Tetraeder symbolisieren  $\text{PO}_4$  Einheiten. Blaue Kreise kennzeichnen (Mg, Fe) Positionen, grüne und gelbe Kreise sind Fluorpositionen. Die Basisstruktur besitzt eine horizontale Translation, die dem Abstand zwischen den Ringen von blauen Kreisen entspricht. Die horizontale Modulation (Kräuselung) der Struktur ist besonders deutlich in der unterschiedlichen Orientierung der zu Halbkreisen angeordneten gelben/grünen Kreise zu sehen. Ausserdem sind die Ringe von blauen Kreisen leicht unterschiedlich nach oben bzw. unten verschoben.

### Neue Kohlenstoffmodifikationen

Nur ein Jahr nach der Entdeckung der Quasikristalle durch SHECHTMAN ET AL. (1984) kam es zu einer weiteren Zufallsentdeckung, die auf den ersten Blick eine gewisse Verwandtschaft zu den Quasikristallen aufweist. Bis dahin kannte man nur die unterschiedlichen Stapelvarianten des Graphits und Diamants als stabile kristalline Kohlenstoffmodifikationen. Als KROTO ET AL. (1985) Graphit mit einem Laser bestrahlten und verdampften, um die Existenz von langen Kohlenstoffketten im interstellaren Raum zu untersuchen, erhielten sie erstaunlich stabile Cluster der Zusammensetzung  $C_{60}$ , die sie nach ihrer Form als Buckminsterfullerene bezeichneten. Kroto, Curl und Smalley erhielten 1996 für ihren Beitrag zur Entdeckung dieser neuartigen Moleküle den Nobelpreis in Chemie.

Wenn man in einer Graphitstruktur, die nur aus Kohlenstoff 6-Ringen besteht, einige 5-Ringe einbaut, dann kommt es zu einer Wölbung der Schicht. Oder andersherum, eine Ebene lässt sich nicht lückenlos mit regulären Fünfecken und Sechsecken parkettieren. Mit zwölf regulären Fünfecken und 20 Sechsecken lässt sich aber ein Polyeder konstruieren, den wir als Fussball kennen. Wenn wir an jeder Ecke der Fünf- bzw. Sechsecke ein Kohlenstoffatom annehmen, erhalten wir die Molekularstruktur von  $C_{60}$  mit fünfzähliger Drehsymmetrie. In einem  $C_{60}$  Kristall stapeln sich die einzelnen  $C_{60}$  Moleküle, zusammengehalten über schwache van der Waals Kräfte, zu einer kubisch flächenzentrierten Anordnung (Abb. 53). Dadurch geht die reguläre fünfzählige Molekülsymmetrie in der Kristallstruktur verloren. Der Name Buckminsterfullerene oder umgangssprachlich «Buckyball» stammt von dem futuristischen amerikanischen Designer Richard Buckminster Fuller (1895–1983), der eine  $C_{60}$  ähnliche Domstruktur konzipiert hatte.

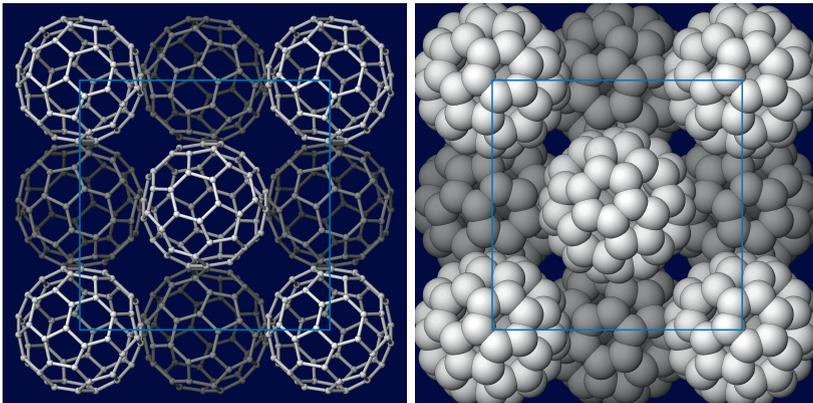


Abb. 53a,b: Kubisch flächenzentrierte Anordnung der «Buckyballs» in der Kristallstruktur des  $C_{60}$ . Bei Raumtemperatur sind die «Kugeln» durch Rotation um die 3-zähligen Achsen ungeordnet und nehmen unterhalb 249 K eine geordnete Anordnung mit optimierten intermolekularen Wechselwirkungen an (DAVID ET AL., 1991). Links: Bindungsmodell der geordneten Tieftemperaturmodifikation von  $C_{60}$ ; rechts: entsprechendes Raumfüllungsmodell.

Die  $C_{60}$  Molekularstruktur wurde bereits vor der Entdeckung durch KROTO ET AL. (1985) von OSAWA (1970) vorhergesagt, aber die japanische Publikation fand keine internationale Beachtung. Ähnlich erging es BOCHVAR & GALPERN (1973), die in einer auf Russisch publizierten Untersuchung die quantenchemische Stabilität und elektronische Struktur von  $C_{60}$  bestimmten. Neben den als erste beschriebenen «Buckyballs» mit  $C_{60}$  Zusammensetzung kennt man heute kugelförmige Kohlenstoffmoleküle beliebiger Grösse, Kohlenstoffröhren (zylindrische Fullerene) und Polymere. Es hat sich eine regelrechte Fullerenchemie entwickelt. Auch Atome können in die Kohlenstoffkäfige eingebaut werden, um in dieser Umgebung unter unterschiedlichen Bedingungen untersucht zu werden. Die Anwendung von Fullerenen ist insbesondere im biomedizinischen Bereich äusserst vielseitig: z. B. im Bereich Gen- und Medikamentenabgabe sowie für die fotodynamische Therapie von Tumorzellen.

2011 erhielten Geim und Novoselov aus Manchester den Nobelpreis in Physik für bahnbrechende Experimente am zweidimensionalen Material «Graphen». GEIM (2009) definierte freistehendes oder isoliertes Graphen als eine einzelne atomare Schicht von Graphit (Abb. 54), die ausreichend von ihrer Umgebung abgetrennt ist, um als freistehend zu gelten. GEIM & NOVOSELOV (2007) separierten mit einem Klebeband («Scotch Tape») eine monomolekulare Schicht von Graphit und haften sie auf die  $SiO_2$ -Oberfläche eines Silizium-Mikroplättchens. Die  $SiO_2$  Unterlage isolierte die Graphenschicht vom Silizium, während der Siliziumchip als Elektrode verwendet werden konnte, um unterschiedliche Ladungsdichten auf der Graphenoberfläche zu erzeugen. Elektronische und materialwissenschaftliche Anwendungen sind offensichtlich.

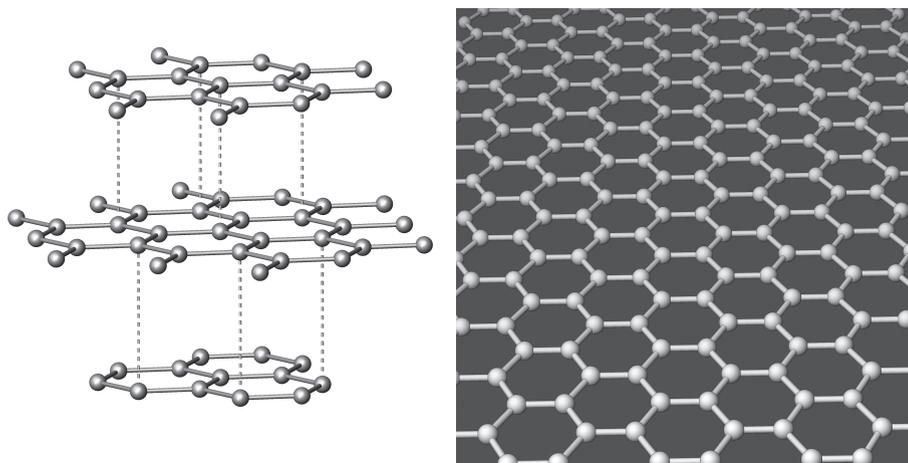


Abb. 54a: Links – Schichtstruktur des Graphits mit starken C-C Bindungen innerhalb der Schichten und weichen Bindungen (gestrichelt) zwischen den Schichten. Abb. 54b: Rechts – isolierte Schicht im Graphen.

Mechanisch ist Graphen etwa 100-mal stärker als der stärkste Stahl mit der entsprechenden Dicke einer monoatomaren Graphenschicht (3.35 Å). Graphen besitzt gute Strom- und Wärmeleitfähigkeit und ist fast durchsichtig. Schon 2014 wurde der weltweite Markt für Graphen auf 9 Millionen US Dollar geschätzt, mit den höchsten Umsätzen im Bereich Halbleitertechnologie, Elektronik, Batterien und Verbundwerkstoffe. Karbonfasern, die in ihrer reinen Form etwa seit den 1960er Jahren z. B. für Verbundwerkstoffe produziert werden, bestehen dagegen aus Graphit, wobei die Schichten parallel zum Faserverlauf ausgerichtet sind.

### *Heute: Besser, schneller, kleiner*

Im Laufschrift der technischen Entwicklungen veränderten sich auch die Möglichkeiten für Beugungsexperimente. Grosse Forschungszentren wurden gebaut, die mit Hilfe eines Synchrotrons oder Röntgenlasers Röntgenstrahlen ungeahnter Brillanz und Qualität für Experimente zur Verfügung stellen können (z. B. FELDHAUS ET AL., 2005; MARGARITONDO & RIBIC, 2011). Auch die für Beugungsexperimente ausgerichteten Neutronenquellen wurden kontinuierlich aufgerüstet (z. B. SHULL, 1995). Nicht nur bessere und schnellere Messungen an immer kleineren Proben sind möglich, sondern auch bisher kaum vorstellbare neue Anwendungen können verwirklicht werden.

Auch im Bereich der experimentellen Untersuchungsmöglichkeiten auf dem Beugungssektor in unseren universitären Forschungsinstituten ist die technische Entwicklung offensichtlich. Vor 40 Jahren hat ein Röntgen-Einkristalldiffraktometer mit den notwendigen Steuerungs- und Berechnungscomputern einen ganzen Raum in Anspruch genommen. Eine Messung an einem Kristall dauerte mit einem Punktzähler oft mehrere Wochen, und es war vernünftig, viel Zeit in Anspruch zu nehmen, um den optimalen Kristall auszuwählen und mit fotografischen Filmmethoden zuvor Kristallqualität und Symmetrie zu bestimmen. Zu dieser Zeit war eine Kristallstrukturanalyse eine anspruchsvolle, zeitintensive und oft auch handwerklich und intellektuell herausfordernde Tätigkeit. Neue kompakte «Mikro-source» Röntgenquellen arbeiten mit viel geringeren Leistungen, erreichen aber durch Fokussierung höhere Strahlungsintensitäten auf einem Mikrokristall. Die gross dimensionierten Hochspannungsgeneratoren der klassischen Röntgenröhren entfallen und die Notwendigkeit der Kühlung wird reduziert. Auch auf der Detektorseite hat sich einiges geändert. Verschiedene Typen von Flächenzählern (z. B. CCD) erlauben eine gleichzeitige Messung einer Vielzahl von Beugungsreflexen. Selbstverständlich ist auch diese Technik erst mit einer Verbesserung der neuen Computersysteme in Leistung, Geschwindigkeit und Speicherkapazität möglich geworden. Eine Messung, die vor 40 Jahren einen Monat dauerte, ist heute in einem Tag erledigt. Viel kleinere Kristalle können heute untersucht werden. Es gilt die Faustregel:

*«Alles, was man als Einkristall auf einer Nadel fixieren kann, kann auch gemessen werden.»*

Auch Messungen von Kristallaggregaten sind möglich. Mit anderen Worten, Kristalle im Bereich zwischen 0.001 und 0.01 mm eröffnen die Möglichkeit einer Strukturuntersuchung. Wenn noch kleinere Partikel untersucht werden müssen (z. B. im  $\text{nm} = 10^{-6} \text{mm}$  Bereich), bieten z. B. die Elektronen-Beugungs-Tomographie (MUGNAIOLI, 2016) oder die Kombination von Röntgen-Pulverbeugung, Elektronenbeugung und hochauflösender Transmissions-Elektronen-mikroskopie (BAERLOCHER & McCUSKER, 2012) interessante Alternativen zur konventionellen Strukturlösung.

Heute stehen auch kleinste Desktop Röntgen-Pulverdiffraktometer von verschiedensten Herstellern zur Verfügung, die eine einwandfreie Identifizierung und Quantifizierung von Pulverdiffraktogrammen ermöglichen. Die Miniaturisierung geht weiter!

### *Mineralogie wird extraterrestrisch: Röntgenexperimente auf dem Mars*

Am 26.11.2011 startete MSL (Mars Science Laboratory) an Bord einer AtlasV Rakete von Cape Canaveral. Am 6.7.2012 landete MSL auf dem Mars und setzte den Rover Curiosity (Neugier) aus, der u.a. röntgenographische Analysen der Marsoberfläche durchführte. An Bord des Marsgefährts befand sich ein Instrument, das nach seinem Verwendungszweck CheMin genannt wurde.



Abb. 55: Künstlerische Darstellung des Rovers Curiosity bei Gesteinsmessungen auf dem Mars (NASA).

CheMin hat die Form eines 25cm Kantenlänge Würfels und wiegt ca. 10kg (BLAKE ET AL., 2012). Es besteht aus einem Röntgen-Pulverdiffraktometer mit der Möglichkeit einer gleichzeitigen chemischen Analyse über Messung eines Rönt-

gen-Fluoreszenzspektrums. Mit einer Bohrmaschine entnommenes Gesteinspulver wird durch ein vibrierendes Trichtersystem von aussen in die scheibenförmigen Messzellen von CheMin geleitet. Eine Mikrofokus Co Röntgenquelle durchstrahlt gepulverte Mars-Gesteinsproben in der Wechselzelle. Das Beugungsbild und auch das energiedispersive analytische Spektrum werden mit einem CCD Flächen-detektor aufgenommen. Die Rohdaten werden bereits im Rover reduziert und dann zur Analyse auf die Erde gesendet. Eine einzelne Analyse auf dem Mars dauerte bis zu 40 Stunden.

CheMin analysierte auf dem Mars bisher fünf Proben (DOWNS ET AL., 2015). Die erste Messung fand am Landungsort Rocknest statt, wo eine windtransportierte Staubschicht analysiert wurde. Eine Abschätzung des Röntgendiagramms ergab, dass zwischen 13–40 Gew. % nichtkristalline Phasen (Glas) vorliegen. Die kristallinen Phasen bestanden vor allem aus Feldspat (41 %), Pyroxen (28 %) und Olivin (22 %). Somit besass der Staub eine erstaunliche Ähnlichkeit zu den basaltischen Verwitterungsböden auf dem Mauna Kea (Hawaii).

An der Lokalität Yellowknife Bay wurden zwei Proben aus einem Tonstein 450 m östlich der Landungsstelle erbohrt. Der Tonstein enthält signifikante Mengen an Tonmineralien (saponitischer Smektit) und Magnetit. Zusätzlicher Pyroxen, Feldspat und Olivin haben eine ähnliche Zusammensetzung wie in der windtransportierten Staubschicht. Geringe Konzentrationen von Ca-Sulfaten (Bassanit und Anhydrit) sowie Pyrrhotin (Magnetkies) vervollständigen die Analyse. Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit einem Ablagerungsmilieu in einem Süsswassersee mit fast neutralem pH, mit geringer Salinität, aber variablem RedOx Potential. Auch dieses Marsgestein hat ein fast entsprechendes Analogon auf der Erde: Die Sheepbed Tonsteine am Griffith Park in der Nähe von Los Angeles sind ebenfalls Fe-reich und mit Basalten vergesellschaftet.

Die Analyse Windjana erfolgte an einem Sandstein mit folgenden Hauptbestandteilen: 21 Gew. % Augit (Klinopyroxen), 15 % monokliner Sanidin oder Orthoklas (Feldspat), 12 % Pigeonit (Klinopyroxen), 10 % Magnetit, 8 % Tonmineralien und 20 % nichtkristalline Komponenten. Der relative hohe Anteil an feinkristallinen Tonmineralien könnte anzeigen, dass der grobkristalline Sandstein nachträglich in wässrigem Milieu umgewandelt wurde.

Eine weitere Bohrkampagne folgte im September 2014 an der Lokalität Confidence Hills (RAMPE ET AL., 2015; CAVANAGH ET AL. 2015), wo eine 12 m dicke Schicht von Sedimenten untersucht wurde. Die Mineralogie des Gesteins zeigt verschiedene wichtige Besonderheiten: (1) Die Konzentration an Hämatit übertrifft die an Magnetit, (2) ein nicht genauer spezifizierbares 10 Å Schichtsilikat wurde gefunden, (3) verschiedene Feldspäte wurden analysiert: Plagioklase und Alkalifeldspäte, (4) Olivin, Ortho- und Klinopyroxene haben eine Zusammensetzung, die einem Basalt entspricht und (5) sulfatische Nebenbestandteile (z. B. Jarosit) wurden entdeckt. Die Anwesenheit von Jarosit  $KFe_3^{3+}[(OH)_6(SO_4)_2]$  deutet auf eine Umwandlung der Sedimente durch Schwefelsäure hin. Entsprechende Beobachtungen konnten an den bisher untersuchten Tonsteinen auf dem Mars nicht gemacht werden.

### *... und was bringt die Zukunft?*

Diese Frage wurde mehrfach als Diskussionsbeitrag zu meinen Vorträgen über das Thema dieses Artikels gestellt. Leider besitze ich nicht die nötige visionäre Fähigkeit, um diesen Aspekt befriedigend beantworten zu können. Als Beispiele für mein Unvermögen, Dinge korrekt vorherzusagen, sollen folgende Fehleinschätzungen gelten: Als junger Wissenschaftler war ich so durch das Paradigma der Periodizität beim Aufbau eines Kristalls geprägt, dass ich in Ermanglung des notwendigen Hintergrundwissens sicherlich Linus Pauling in seinem Skeptizismus gegenüber Quasikristallen unterstützt hätte. Als junger Wissenschaftler hatte mir mein Bauchgefühl gesagt, dass es auf dem Mars nie Wasser gab. Vielleicht war ich durch eine unbewusste religiöse Indoktrinierung im Glauben an das Einzigartige auf unserer Erde so verblendet, dass die wissenschaftliche Vernunft ausgeschaltet wurde. Noch vor zwanzig Jahren hätte ich es als äusserst unwahrscheinlich eingeschätzt, dass 2012 in situ Röntgenanalysen auf dem Mars durchgeführt werden können. Von so einer Person verlangen sie einen aussagekräftigen Blick in die Zukunft?

Allerdings, nachdem in der Vergangenheit zahlreiche Grundregeln zum Aufbau der Kristalle und seiner Komponenten durch Experimente aufgestellt und auch mit einem theoretischen Korsett versehen wurden, ist es mehr als verständlich, diese Informationen zu sammeln, in eine Computersprache umzusetzen und für Vorhersagen zu nutzen. Strukturmodellierung wird künftig in seiner Bedeutung die experimentelle Strukturaufklärung übertreffen. Die stetige Verbesserung der Computertechnologie wird die Basis liefern. Ich erinnere mich, dass schon vor Jahren ein Strukturmodellierer proklamiert hat:

*«Man gebe mir eine chemische Zusammensetzung und ich berechne die Kristallstruktur unter jedem Druck und Temperatur.»*

Das wäre grossartig und bewundernswert! Wenn aber dadurch experimentelles Arbeiten so stark eingeschränkt würde, dass keine neuen Regeln gefunden werden können, wäre dies ein Rückschritt. Modellierung ist im Prinzip eine Reproduktion bekannten Wissens auf ein neues Beispiel.

Auffallend in der Gegenwart ist die Tendenz, dass naturwissenschaftliche Forschung auch im universitären Rahmen zunehmend irgendwie nützlich für die Gesellschaft sein muss, um finanziell gefördert zu werden. Immer häufiger wird die Frage gestellt, für was man «das» brauchen kann. Es wird scheinbar vergessen, dass viele grosse Entdeckungen Zufallsprodukte waren (Röntgenstrahlen, Quasikristalle und Fullerene) und dass die Frage nach dem wie und warum gerade in den Naturwissenschaften ein Kulturgut ist, unabhängig wie nutzbringend die Fragestellung auch sein mag. Wenn sich dieser Trend in der Zukunft fortsetzt, halte ich auch dies für einen gravierenden Rückschritt.

### *Dank*

Meinen ehemaligen Kollegen und Mitarbeitern Jürg Hauser, Martin Fisch, Nicola Döbelin und Remo Widmer danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskripts. Olaf Medenbach (Witten) unterstützte mich durch seine freizügige Zurverfügungstellung von Abbildungen und Einblick in die Funktionsweise historischer optischer Instrumente. Bei Thomas Burri bedanke ich mich für die Einladung, mein Vortragsthema hier in gedruckter Form vorlegen zu dürfen, und für wertvolle Anregungen, das teilweise anspruchsvolle Thema für Laien verständlich darzustellen. Zahlreiche Hörer meiner ursprünglichen Präsentation haben wesentliche Diskussionsbeiträge oder Fragen geliefert, die in der vorliegenden Version berücksichtigt wurden, und die zur Vervollständigung und Attraktivität dieses Artikels beigetragen haben.

## Referenzen

- ARMBRUSTER, T., CHOPIN, C., GREW, E. S., BARONNET, A. (2008): The triplite-wagnerite group: A modulated series. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72(12), A32.
- ASTBURY, W. T. & YARDLEY, K. (1924): Tabulated data for the examination of the 230 space groups by homogeneous X-rays. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.*, A224, 221–257.
- BAERLOCHER, C. & McCUSKER, L. B. (2012): Combination of X-ray powder diffraction, electron diffraction and HRTEM data. In: *Uniting Electron Crystallography and Powder Diffraction; NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics*; Ed.: Kolb, U. et al., Springer Media, Dordrecht, 303–314.
- BANNISTER, F. A. (1937): The discovery of braggite. *Z. Kristallogr.*, 96, 201–202.
- BARLOW, W. (1894): Ueber die geometrischen Eigenschaften homogener starrer Strukturen und ihre Anwendung auf Kristalle. *Z. Kristallogr.*, 23, 1–63.
- BARLOW, W. (1896): Nachtrag zu den Tabellen homogener Strukturen und Bemerkungen zu E. von Fedorow's Abhandlung über regelmässige Punktsysteme. *Z. Kristallogr.*, 25, 86–91.
- BARTHOLIN, E. (1669): *Experimenta crystalli islandici disdiaclastici quibus mira et insolita refractio detegitur*, Copenhagen.
- BECKMANN, J. (1780): *Beyträge zur Geschichte der Erfindungen*. Verlag P. G. Kummer, Leipzig, 577 S.
- BERGMAN, T. (1773): *De formis crystallorum, praesertim e spatho ortis*. *Nov. Act. Reg. Soc. Sc. Ups.*, Vol. 1, 150–155.
- BERZELIUS, J. J. (1815): Versuch durch Anwendung der electricch chemischen Theorie und der chemischen Verhältnisslehre ein rein wissenschaftliches System der Mineralogie zu begründen. Gehlen, A. F. Übersetzung aus dem Schwedischen, Schrag, Nürnberg, 86 S.
- BINDI, L. (2008): When minerals become complex: an elementary introduction. *Rend. Lincei*, 19, 1 – 16.
- BINDI, L. & STEINHARDT, P. J. (2016): Natural quasicrystals: A new frontier in mineralogy and its impact on our understanding of matter and the origin of the solar system. In: *Highlights in Mineralogical Crystallography*, Ed.: Armbruster, T. & Danisi, R. M., Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, 109–125.
- BINDI, L., STEINHARDT, P. J., YAO, N., LU, P. J. (2011): Icosahedrite,  $Al_{63}Cu_{24}Fe_{13}$ , the first natural quasicrystal. *Am. Miner.*, 96, 928–931.
- BINDI, L., YAO, N., LIN, C., HOLLISTER, L. S., ANDRONICOS, C. L., DISTLER, V. V., EDDY, M. P., KOSTIN, A., KRYACHKO, V., MACPHERSON, G. J., STEINHARDT, W. M., YUDOVSKAYA, M., STEINHARDT, P. J. (2015): Decagonite,  $Al_7Ni_{24}Fe_5$ , a quasicrystal with decagonal symmetry from the Khatyrka CV3 carbonaceous chondrite. *Am. Miner.*, 100, 2340–2343.
- BLACK, G. F. (1918): An outline of the life of Réne Just Haüy. *Am. Miner.*, 3, 90–91.
- BLAKE, D. AND MSL SCIENCE TEAM (2012): Characterization and calibration of the CheMin mineralogical instrument on Mars Science Laboratory. *Space. Sci. Rev.*, 170, 341–399.
- BOCHVAR, D. A. & GALPERN, E. G. (1973): On hypothetical systems: carbon dodecahedron, s-icosahedron and carbon-s-icosahedron. *Dokl. Acad. Nauk SSSR*, 209, 610–612 (in Russ).
- BRAGG, W. H. & BRAGG W. L. (1913): The structure of diamond. *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 89, 277–291.
- BRAGG, W. L. (1913): The Structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays. *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 89, 248–277.
- BRAGG, W. L. (1937): *Atomic Structure of Minerals*. Oxford University Press, London, 292 S.
- BRAGG, W. L. & PERUTZ, M. F. (1954): The structure of haemoglobin: Fourier projections on the 010 plane. *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A225, 315–329
- BRAGG, W. L. & WEST, J. (1926): The structure of beryl,  $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ . *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A111, 691–714.
- BRAVAIS, A. (1850): Mémoire sur les systèmes formés par les points distribués régulièrement sur un plan ou dans l'espace. *J. Ecole Polytech.*, 19, 1–128. (English translation: *Memoir 1, Crystallographic Society of America*, New York, 1949.)
- BREWSTER, D. (1818): On the laws of polarisation and double refraction in regularly crystallised bodies. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.*, 108, 199–273.

- BREWSTER, D. (1817–1820): On the connection between the primitive forms of crystals, and the number of their axes of double refraction. *Mem. Wernerian Nat. Hist. Soc.*, 3, 50–74.
- BRUUN-NEERGARD, T. C. (1807): Ueber den Haüyn (la Haüyne), eine neue mineralische Substanz. *J. Chem. Phys.*, 4, 417–429.
- BURCKHARDT, J. J. (1984): Die Entdeckung der 32 Kristallklassen durch M. L. Frankenheim im Jahre 1826. *N. Jb. Miner. Mh.*, 1984, 481–482.
- CALEY, E. R. & RICHARDS, J. F. C. (1956): *Theophrastus on Stones: Introduction, Greek Text, English Translation, and Commentary*. Ohio State University, Columbus, 238 S.
- CAVANAGH, P. D. ET AL. (2015): Confidence Hills mineralogy and CheMin results from base of Mt. Sharp, Pahrump Hills, Gale Crater Mars. 46<sup>th</sup> Lunar and Planetary Science Conference (2015), Woodlands, Texas, 2735.
- CHAPUIS, G. & ARAKCHEVA, A. (2013): The aperiodic nature of incommensurately modulated structures. *Rend. Lincei*, 24, Suppl. 1, 77–84.
- CHOPIN, C., ARMBRUSTER, T., GREW, E. S., BARONNET, A., LEYX, C., MEDENBACH, O. (2014): The triplite–triploïdite supergroup: structural modulation in wagnerite, discreditation of magniotriplite, and the new mineral hydroxylwagnerite. *Eur. J. Mineral.*, 26, 553 – 565.
- COCHRAN, W., CRICK, F. H. C., VAND, V. (1952): The structure of synthetic polypeptides. I. The transform of atoms on a helix. *Acta Cryst.*, 5, 581–586.
- DAVID, W. I. F., IBBERSON, R. M., MATTHEWMAN, J. C., PRASSIDES, K., DENNIS, T. J. S., HARE, J. P., KROTO, H. W., TAYLOR, R., WALTON, D. R. M. (1991): Crystal structure and bonding of ordered C<sub>60</sub>. *Nature*, 353, 147–149.
- DENSO, J. D. (1765): Uebersetzung: Plinius Naturgeschichte, Band 2, Buchhandlung A. F. Rösens, Rostock und Greifswald, 860 S.
- DE WOLFF, P. M. D. (1974): The pseudo-symmetry of modulated crystal structures. *Acta Cryst.*, A30, 777–785.
- DE WOLFF, P. M. D. & VAN AALST, W. (1972): The four dimensional group of  $\gamma$ -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Abstract X-4, IUCr conference in Kyoto, Japan. *Acta Cryst.*, A28(S4), 111.
- DICKINSON, R. G. & PAULING, L. (1923): The crystal structure of molybdenite. *J. Am. Chem. Soc.*, 45(6), 1466–1471.
- DOWNES, R. T. AND THE MSL SCIENCE TEAM (2015): Determining mineralogy on Mars with the CheMin X-ray diffractometer. *Elements*, 11, February, 45–50.
- DUBOIS, J. M. (2012): Properties and applications of quasicrystals and complex metallic alloys. *Chem. Soc. Rev.*, 41, 6760–6777.
- DUNITZ, J. D. (1997): *Linus Carl Pauling 1901–1994: A Biographical Memoir*. National Academies Press, Washington D.C., 220–261.
- EDITORIAL (2013): Due credit. *Nature*, 496, 18. April, 270.
- ENGEL, P. (1989): Memorial of Werner Nowacki March 14, 1909 – March 31, 1988. *Am. Miner.*, 74, 1394–1396.
- ERNY, R. & FAVRE-NICOLIN, V. (2007): Direct space methods of structure determination from powder diffraction: principles, guidelines and perspectives. *Z. Kristallogr.*, 222, 105–113.
- EVANS, H. T. JR. (1973): The crystal structures of cavansite and pentagonite. *Am. Miner.*, 58, 412–424.
- EWALD, P. P. (1962): Laue's discovery of X-ray diffraction by crystals. In: P. P. Ewald, ed., *Fifty Years of X-ray Diffraction*, International Union of Crystallography, Utrecht, Nederland, 31–56.
- FEDOROV, E. S. (1885): *The Elements of the Study of Configurations*. *Zap. Imp. S.-Peterburgsk. Mineral. Obshch.*, Ser. 2, 21, 240 S. (in Russ.).
- FEDOROV, E. S. (1891A): The symmetry of regular systems of figures. *Zap. Imp. S.-Peterburgsk. Mineral. Obshch.*, Ser. 2, 28, 1–146 (in Russ.). English translation: D. and K. Harker (1971) *Symmetry of Crystals*, American Crystallographic Association Monograph No. 7, Buffalo, N.Y., 50–131.
- FEDOROV, E. S. (1891B): Symmetry in the plane. *Zap. Imp. S.-Peterburgsk. Mineral. Obshch.*, Ser. 2, 28, 345–390 (in Russ.).
- FEDOROW, E. (1892): Zusammenstellung der kristallographischen Resultate des Herrn Schoenflies und der meinigen. *Z. Kristallogr.*, 20, 25–75.

- FEDOROW, E. (1894A): Universal- (Theodolith-) Methode in der Mineralogie und Petrographie. Z. Kristallogr., 22, 229–268.
- FEDOROW, E. (1894B): Das Grundgesetz der Kristallographie. Z. Kristallogr., 23, 99–113.
- FEDOROW, E. (1895): Theorie der Krystalstruktur, I. Teil. Z. Kristallogr., 24, 209–252.
- FEDOROW, E. (1896): Theorie der Krystalstruktur, II. Teil. Z. Kristallogr., 25, 113–224.
- FELDHAUS, J., ARTHUR, J., HASTINGS, J. B. (2005): X-ray free-electron lasers. J. Phys., B38(9), 799–819.
- FERRY, G. (1998): Dorothy Hodgkin: A Life. Granta, London, 432 S.
- FRANKENHEIM, M. L. (1826): Crystallonomische Aufsätze. ISIS oder Enzyklopädische Zeitung, 5 und 6, 497–515 und 542–565.
- FRANKLIN, R. E. & GOSLING, R. G. (1953A): Molecular configuration in thymonucleate. Nature, 171, 740–741.
- FRANKLIN, R. E. & GOSLING, R. G. (1953B): Evidence for 2-chain helix in crystalline structure of sodium deoxyribonucleate. Nature, 172, 156–157.
- GADOLIN, A. (1871): Mémoire sur la déduction d'un seul principe de tous les systèmes cristallographiques avec leurs subdivisions. Acta Soc. Sci. Fenn., 9, 1–71.
- GALIULIN, R. V. (2003): To the 150th anniversary of the birth of Evgraf Stepanovich Fedorov (1853–1919): Irregularities in the fate of the theory of regularity. Crystallogr. Rep., 48(6), 899–913.
- GARCKE, H. (2012): Kepler, Kristalle und Computer. Mitt. Deutsch. Math. Verein., 20(4), 219–228.
- GARNER, J. (2014): Das Zinn der Bronzezeit in Mittelasien. II: Die montanarchäologischen Forschungen an den Zinnlagerstätten (Archäologie in Iran und Turan). Phillip von Zabern, Darmstadt, 494 S.
- GEIM, A.K. (2009): Graphene: Status and prospects. Science, 324, 1530–1534.
- GEIM, A. K. & NOVOSELOV, K. S. (2007): The rise of graphene. Nature Mater., 6, 183–191.
- GERHARD, C. A. (1781): Versuch einer Geschichte des Mineralreichs, Erster Theil. C. F. Himgurg, Berlin, 302 S.
- GILDER, J. & GILDER, A.-L. (2004): Heavenly Intrigue: Johannes Kepler, Tycho Brahe, and the Murder Behind One of History's Greatest Scientific Discoveries; Doubleday, New York, 320 S.
- GOLDSCHMIDT, V., PALACHE, C., PEACOCK, M. (1931): Über Calaverit. N. Jb. Miner., 63, 1–58.
- GRASSMANN, J. G. (1829): Zur physischen Krystallogonomie und geometrischen Combinationslehre. Morin, Stettin, 1. Heft.
- GRATACAP, L. P. (1918): Haüy's Traité de Minéralogie. Am. Miner., 3, 100–125.
- GREEN, D. W., INGRAM, V. M., PERUTZ, M. F. (1954): The structure of haemoglobin. IV. Sign determination by the isomorphous replacement method. Proc. Roy. Soc. Lond. A225, No.1162, 287–307.
- GREW, E. S., LOCOCK, A. J., MILLS, S. J., GALUSKINA, I. O., GALUSKIN, E. V., HÄLENIUS U. (2013): IMA Report: Nomenclature of the garnet supergroup. Am. Miner., 98, 785–811.
- GRIMM, U. (2015): Aperiodic crystals and beyond. Acta Cryst., B71, 258–274.
- GUGLIELMINI, D. (1707): De Salibus dissertatio epistolaris physico-medico-mechanica. Haaring, Leiden.
- HAGER, T. (1995): The Force of Nature: The Life of Linus Pauling, Simon and Schuster, 720 S.
- HAGER, T. (1998): Linus Pauling: And the Chemistry of Life (Oxford Portraits in Science), Oxford University Press, New York, Oxford, 144 S.
- HALES, T. C. (2005): A proof of the Kepler conjecture. Ann. Math., 162, 1065–1185.
- HALES, T. C. (2006): Historical overview of the Kepler conjecture. Discrete Comput. Geom., 36, 5–20.
- HARGITAI, I. (2011): «There is no such animal ( וּזְכָרֵי הַיָּא )»—Lessons of a discovery. Struct. Chem., 22, 745–748.
- HAÜY, R. J. (1801): Traité de Minéralogie. Conseil des Mines, Chez Louis, Paris, 4 Text- und ein Tafelband.
- HENRY, D. J., NOVÁK, M., HAWTHORNE, F. C., ERTL, A., DUTROW, B. L., UHER, P., PEZZOTTA, F. (2011) Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals. Am. Miner., 96, 895–913.
- HESEL, C. (1830): Krystal. Johann Samuel Traugott Gehler's Physikalisches Wörterbuch. Bd. 5, Abtheilung 2; I bis K, E.B. Schwickert, Leipzig, 1023–1340.
- HESEL, J. F. C. (1897): Krystallogometrie oder Krystallogonomie und Krystallographie, auf eigenthümliche Weise und mit Zugrundelegung neuer allgemeiner Lehren der reinen Gestaltenkunde, sowie mit vollständiger Berücksichtigung der wichtigsten Arbeiten und Methoden anderer Krystallographen

- bearbeitet. 2 Bände Oswalds's Klassiker der exakten Wissenschaften, Bd. 88 und 89, Wilhelm Engelmann, Leipzig, 165 und 192 S.
- HUANG, Y., ZHU, C., WANG, L., CAO, X., SU, Y., JIANG, X., MENG, S., ZHAO, J., ZENG, X. C. (2016): A new phase diagram of water under negative pressure: The rise of the lowest-density clathrate s-III. *Scie. Adv.*, 2, e1501010.
- HUYGENS, C. (1690): *Traité de la lumière*. Gauthier-Villars, Ed. 1920, Paris, 155 S.
- HUYGENS, C. (1890): *Abhandlung über das Licht*. Herausg: E. Lommel, W. Engelmann Verlag, Leipzig, 114 S.
- JAMESON, R. (1820): *A System of Mineralogy, in which Minerals are Arranged According to the Natural History Method*. 3. Ed. Vol. 1, A. Constables & Co. Edinburgh, 405 S.
- JANNER, A. (1972): Symmetry groups of lattice vibrations. Abstract X-6, IUCr conference in Kyoto, Japan. *Acta Cryst.*, A28(S4), 111.
- KAHR, B. (2011): Et tu, crystallographer? Murder charges against close-packing pioneers evaluated. *Cryst. Growth Des.*, 11, 4–11.
- KANT, H. (2003): Roentgen, Wilhelm Conrad. *Neue Deutsche Biographie*, 21, 732–734.
- KARSTEN, D. L. G. (1791): *Tabellarische Übersicht der mineralogisch einfachen Fossilien*, 2. Auflage (1792) H. A. Rottmann, Berlin, 35 S.
- KENDREW, J. C., BODO, G., DINTZIS, H. M., PARRISH, R. G., WYCKOFF, H., PHILLIPS, D. C. (1958): A three-dimensional model of the myoglobin molecule obtained by X-ray analysis. *Nature*, 181 (4610), 662–666.
- KÖNIG, R. & HOPP, J. (1994): *Plinius, C. S. Naturalis Historiae, Libri XXXVII: Lateinisch-deutsch*, Artemis & Winkler Verlag, Zürich, 260 S.
- KROTO, H. W., HEATH, J. R., O'BRIEN, S. C., CURL, R. F., SMALLEY, R. E. (1985): C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318, 162–163.
- KUBBINGA, H. (2012): Crystallography from Häuy to Laue: controversies on the molecular and atomistic nature of solids. *Z. Kristallogr.*, 227, 1–26.
- KUNZ, G. F. (1918): The life and work of Häuy. *Am. Miner.*, 3, 60–89.
- LAZIC, B., ARMBRUSTER, T., CHOPIN, C., GREW, E. S., BARONNET, A., PALATINUS, L. (2014): Superspace description of wagnerite-group minerals (Mg,Fe,Mn)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(F,OH). *Acta Cryst.*, B70, 243–258.
- LEADBETTER, A. J., WARD, R. C., CLARK, J. W., TUCKER, P. A., MATSUO, T., SUGA, H. (1985): The equilibrium low-temperature structure of ice. *J. Chem. Phys.*, 82(1), 424–428.
- LEONHARD, C. C., KOPP, J. H., GAERTNER, C. L. (1817): *Einleitung und Vorbereitung zur Mineralogie*. J. C. Hermannsche Buchhandlung, Frankfurt am Main, 315 S.
- LEVINE, D. & STEINHARDT, P. J. (1984): Quasicrystals: A new case of ordered structures. *Phys. Rev. Lett.* 53, 2477.
- LIFSHITZ, R. (2007): What is a crystal. *Z. Kristallogr.* 222, 313–317.
- LONITZER, A. (1577): *Kräuterbuch*, Martin Lechler, Frankfurt.
- LONSDALE, K. (1929): The structure of the benzene ring in hexamethylbenzene. *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A123, 494–515.
- LONSDALE, K. (1931): An X-ray analysis of the structure of hexachlorobenzene, using the Fourier method. *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A133, 536–552.
- MACKAY, A. L. (1982): Crystallography and the Penrose pattern. *Physica*, A114, 609–613.
- MARGARITONDO, G. & RIBIC, P. R. (2011): A simplified description of X-ray free-electron lasers. *J. Synchrotron Rad.*, 18, 101–108.
- MEILI, M. (2003A): Knapp am Nobelpreis vorbei: Signers DNA. Unipress, Universität Bern, Heft 14.
- MEILI, M. (2003B): Signer's gift- Rudolf Signer and DNA. *Chimia*, 57, 735–740.
- MITSCHERLICH, E. (1821): Sur la relation qui existe entre les proportions chimiques et la forme cristalline. II. *Mémoires sur les arsénates et les phosphates*. *Ann. Chim. Phys.*, 19, 350–419.
- MOHS, F. (1822): *Grundriss der Mineralogie*. Erster Theil. Terminologie, Systematik, Nomenklatur, Charakteristik. Arnoldsche Buchhandlung, Dresden, 604 S.
- MOHS, F. (1824): *Grundriss der Mineralogie*. Zweiter Theil. Physiographie. Arnoldsche Buchhandlung, Dresden, 730 S.

- MORISON, S. E. (1971): *The European Discovery of America. The Northern Voyages A.D. 500–1600.* Oxford University Press, New York, 712 S.
- MOSES, A. J. (1918): Haüy's law of rational intercepts. *Am. Miner.*, 3, 32–33.
- MUGNAIOLI, E. (2016): Investigation of bio-related minerals by electron-diffraction tomography: Vaterite, dental hydroxyapatite, and crystalline nanorods in sponge primmorphs. In: *Highlights in Mineralogical Crystallography*, Ed.: Armbruster, T. & Danisi, R. M., Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, 149–167.
- NAUMANN, C. F. (1824): Über plagiobasische Krystallsysteme. *ISIS oder Enzyklopädische Zeitung*, 9, 954–959.
- NAUMANN, C. F. (1826): *Grundriss der Krystallographie.* Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, 408 S.
- NÉMETH, P., GARVIE, L. A. J., AOKI, T., DUBROVINSKAIA, N., DUBROVINSKY, L., BUSECK, P. R. (2014): Lonsdaleite is faulted and twinned cubic diamond and does not exist as discrete material. *Nature Comm.*, 5, 5447.
- NEUMANN, F. E. (1823): *Beiträge zur Krystallogonomie.* E. S. Mittler, Berlin-Posen, 152 S.
- OSAWA, E. (1970): Superaromaticity. *Kagaku*, 25, 854–863 (in Jap.).
- OSZLÁNYI, G. & SÜT, A. (2004): Ab initio structure solution by charge flipping. *Acta Cryst.*, A60, 134–141.
- PAULING, L. (1929): The principles determining the structure of complex ionic crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 1010–1026.
- PAULING, L. (1939): *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals.* Cornell University Press, Ithaca, N.Y.; H. Milford, Oxford University Press, London, 429 S.
- PAULING, L. (1985): Apparent icosahedral symmetry is due to directed multiple twinning of cubic crystals. *Nature*, 317, 512–514.
- PAULING, L. (1987): Evidence from X-ray and neutron powder diffraction patterns that the so-called icosahedral and decagonal quasicrystals of  $MnAl_6$  and other alloys are twinned cubic crystals. *Proc. Nat. Acad. Scie.* 84(12), 3951–3953.
- PAULING, L. & COREY, R. B. (1953): A Proposed structure for the nucleic acids. *Proc. Nat. Acad. Scie.*, 39(2), 84–97.
- PENROSE, R. (1974): The role of aesthetics in pure and applied mathematical research. *Bull. Inst. Math. Appl.*, 10, 266–271.
- PERTLIK, F. (1984): Kristallchemie natürlicher Telluride III: Die Kristallstruktur des Minerals Calaverit,  $AuTe_2$ . *Z. Kristallogr.*, 169, 227–236.
- PERTLIK, F. (2006): Argumente für die Existenz eines diklinen Kristallsystems in der Fachliteratur des 19. Jahrhunderts. Ein Beitrag zur Geschichte der Kristallographie. *Mitt. Österr. Miner. Ges.*, 152, 17–29.
- PERUTZ, M. F. (1956): Isomorphous replacement and phase determination in non-centrosymmetric space groups. *Acta Cryst.*, 9, 867–873.
- PERUTZ, M. (1999): Ich hätte Sie schon früher ärgern sollen. Verlag Brüder Hollinek, Purkersdorf, Österreich, 316 S.
- POPE, W. J. (1935): William Barlow 1845–1934. *Obituary Notices of Fellows of the Royal Society* 1(4), 367–370.
- RAMPE, E. P. ET AL. (2015): Mineralogy of the Pahrump Hills Region, Gale Crater, Mars. 25<sup>th</sup> Goldschmidt Conference, Prague, Czech Republic. Abstract 2875.
- RAYNER-CANHAM, M. & RAYNER-CANHAM, G. (2008): *Chemistry was their Life: Pioneer British Woman Chemists 1888–1949.* Imperial College Press, 560 S.
- RHODES, D. (2012): Climbing mountains – A profile of Max Perutz 1914–2002: a life in science. *EMBP Reports*, 3(5), 393–395.
- ROBINSON, L. (2015): A crystal clear vision: Celebrating the multi-faceted legacy of Kathleen Lonsdale. *JOM*, 67, 9–2.
- ROMÉ DE L'ISLE, J.-B. L. (1783): *Cristallographie, ou description des formes propres à tous les corps du règne minéral, dans l'état de combinaison saline, pierreuse ou métallique.* Imprimerie de Monsieur, Paris, 3 Textbände und ein Bildband, 626 S.

- RÖNTGEN, W. C. (1895): Über eine neue Art von Strahlen. Vorläufige Mitteilung. Aus den Sitzungsberichten der Würzburger Physik.-medic. Gesellschaft Würzburg, 137–147.
- RÖNTGEN, W. C. (1896): Eine neue Art von Strahlen. 2. Mitteilung. Aus den Sitzungsberichten der Würzburger Physik.-medic. Gesellschaft Würzburg, 11–17.
- RÖNTGEN, W. C. (1897): Weitere Beobachtungen über die Eigenschaften der X-Strahlen. Mathematische und Naturwissenschaftliche Mitteilungen aus den Sitzungsberichten der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Physikalisch-Mathematische Klasse, 392–406.
- SCHOENFLIES, A. (1891): Krystallsysteme und Krystallstruktur. Teubner Verlag, Leipzig, 638 S.
- SCHRAUF, A. (1866): Lehrbuch der physikalischen Mineralogie, I. Band. W. Braumüller, Wien, 426 S.
- SCHUTTE, W. J. & DE BOER, J. L. (1988): Valence fluctuations in the incommensurately modulated structure of calaverite (AuTe<sub>2</sub>). Acta Cryst., B44, 486–494.
- SHAFRANOVSKII, I. I. & BELOV, N.V. (1962): E. S. Fedorov 1853–1919. In: P. P. Ewald, ed., Fifty Years of X-ray Diffraction, International Union of Crystallography, Utrecht, Nederland, 341–350.
- SHECHTMAN, D., BLECH, I., GRATIAS, D., CAHN, J. W. (1984): Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. Phys. Rev. Lett., 53(20), 1951–1953.
- SHULL, C. G. (1995): Early development of neutron scattering. Rev. Mod. Phys., 67(4), 753–757.
- SIGNER, E., CASPERSSON, F. T. HAMMARSTEN, E. (1938): Molecular shape and size of thymonucleic acid. Nature, 141, 121.
- SOHNCKE, L. (1876): Die unbegrenzten regelmässigen Punktsysteme als Grundlage einer Theorie der Krystallstruktur. Verhandlungen des Naturwissenschaftlichen Vereins zu Karlsruhe, Heft 7, 83 S.
- STAPLES, L. W., EVANS, H. T. JR., LINDSAY, J. R. (1973): Cavansite and pentagonite, new dimorphous calcium vanadium silicate minerals from Oregon. Am. Miner., 58, 405–411.
- STEURER, W. & DELOUDI, S. (2007): Fascinating quasicrystals. Acta Cryst., A64, 1–11.
- TUNELL, G. & KSANDA, C. J. (1935): The crystal structure of calaverite. J. Wash. Acad. Sci., 25, 32–33.
- TUNELL, G. & PAULING, L. (1952): The atomic arrangement and bonds of the gold-silver ditellurides. Acta Cryst., 5, 375–381.
- VAN AALST, W., DEN HOLLANDER, J., PETERSE, W. J. A. M. & DE WOLFF, P. M. (1976): The modulated structure of  $\gamma$ -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in a harmonic approximation. Acta Cryst., B32, 47–58.
- WATSON, J. D. & CRICK, F. H. C. (1953): Molecular structure of nucleic acids. Nature, 171, 737–738.
- WEBER, L. (1923): Die «Crystallographia» des Luzerner Arztes Dr. Moritz Anton Cappeler. Zum 200. Gedenktage der Herausgabe des Prodromus Crystallographiae. Schweiz. Miner. Petrog. Mitt., 3, 112–152.
- WEBER, P. X. (1915): Dr. Moritz Anton Cappeler, 1685—1769. Geschichtsfreund, Stans, 93 S.
- WEISS, C. S. (1809): De indagando formarum crystallinarum caractere geometrico principali dissertatio. Lipsiae [Leipzig].
- WEISS, C. S. (1815): Übersichtliche Darstellung der verschiedenen natürlichen Abtheilungen der Krystallisationssysteme. Abh. k. Akad. Wiss. Berlin, 1818, 290–336.
- WERNER, A. G. (1817): Abraham Gottlob Werner's letztes Mineralsystem. Freyberg, Wien, 58 S.
- WERNER, A. G. & HOFFMANN, C. A. S. (1789): Mineralsystem des Herrn Inspektor Werners mit dessen Erlaubnis herausgegeben von C.A.S. Hoffmann. Bergmännisches Journal, Jg. 2, Bd. 1, 369–398.
- WEWETZER, H. (2011): Revolution in der Kristallwelt. Der Tagesspiegel, 5. Oktober 2011.
- WHEWELL, R. W. (1837): History of the Inductive Sciences, Vol. 3. J.W. Parker, London, 624 S.
- WILKINS, M. H. F., STOKES, A. R., WILSON, H. R. (1953): Molecular structure of nucleic acids: Molecular structure of deoxyribose nucleic acids. Nature, 171, 738–740.
- WOLLASTON, W. H. (1809): Description of a reflective goniometer. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., 99, 253–258.
- WYCKOFF, D. (1967): English translation: Albertus Magnus, Book of Minerals. Clarendon Press, Oxford, 309 S.
- WYCKOFF, R. W. G. (1922): The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups. Carnegie Institution of Washington, 201 S.
- YEN, F. & CHI, Z. H. (2015): Proton ordering dynamics of H<sub>2</sub>O. Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 12458–12461.