

recirculating methanol: the simple and effective heat exchanger consists of lengths of flexible stainless-steel tubing held together with copper wire; 1 m lengths of 10 mm outside diameter tubing are adequate. The efficiency presumably derives from the concertina shape of the tubing, which produces turbulent flow and exposes a large wall surface area. Three such tubes – the gas-delivery tube, methanol input and methanol return – are wired tightly together and sealed inside a glass Dewar tube by polyurethane foam. Straight brass tubing (about 8 mm internal diameter) is used for the final 100 mm of the delivery tube to produce approximately laminar flow in the gas stream which emerges. The two methanol tubes are joined by a brass-loop tube which is positioned close to the crystal. The temperature of this loop is always a few degrees lower than that of the crystal, and we find that any ice formation always takes place on this loop rather than on the crystal. Thus, an outer concentric warm gas stream is unnecessary. The crystal may be mounted on a conical PTFE cone which is attached to a standard goniometer head. The cone deflects the gas stream on to a cylindrical heater, which prevents frost formation on the outside of a thin polythene bag which surrounds this part of the apparatus. The goniometer head is lubricated with low-temperature grease, but does not in fact become very cold. The gas is recirculated through a drying tube; we find it convenient to bleed in a little extra nitrogen gas (produced by

suction through a glass sinter immersed in a liquid-nitrogen Dewar) to maintain a slight positive pressure in the polythene bag and to make up for losses through holes used for adjusting the goniometer head *etc.* The consumption of liquid nitrogen is an order of magnitude less than if it were used for cooling; other sources of dry air or nitrogen would be equally suitable.

The temperature of the gas stream may be changed gradually (*e.g.* for crystal growing) by altering the setting of the thermostat on the methanol tank, or rapidly by adjusting the methanol-flow rate. The crystal temperature is relatively insensitive to the gas-flow rate because the thermal capacity of the recirculating methanol is much greater than that of the gas. The apparatus runs unattended for several days at a time and, with the lowest thermostat setting, achieves a constant crystal temperature of $-40.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$. With a two-stage refrigeration cycle, the attainment of much lower temperatures should be possible with this type of apparatus.

A crystal-cooling device based on these principles will be manufactured by Oxford Instruments.

Reference

RUDMAN, R. (1976). *Low Temperature X-ray Diffraction*. New York: Plenum.

Acta Cryst. (1978). B34, 1044–1046

Kristallisieren zentrosymmetrische Moleküle immer in zentrosymmetrischen Raumgruppen? – Eine statistische Übersicht. VON ULRICH MÜLLER, *Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Lahnberge, 3550 Marburg, Bundesrepublik Deutschland*

(Eingegangen am 14. Oktober 1977; angenommen am 25. November 1977)

A statistical survey of the crystal structures of 594 compounds having centrosymmetric molecules confirms that they seldom adopt non-centrosymmetric space groups (0.8% of all cases). The most frequent space group is $P2_1/c$ found in 57.1% of the cases, followed by $P\bar{1}$ (19.5%), $C2/c$ (4.4%), $Pbca$ (3.5%) and $C2/m$ (3.2%); less frequently (<2% each), examples among 20 other centrosymmetric space groups were encountered. Usually, the molecules also occupy centrosymmetric positions in the crystal, although exceptions were found in 6.2% of the cases.

Schon seit längerem weiss man, dass zentrosymmetrische Moleküle gewöhnlich in zentrosymmetrischen Raumgruppen kristallisieren, obwohl es hierfür keine theoretisch zwingende Notwendigkeit gibt (Bunn, 1946). Bei einer Literaturdurchsicht fanden Herbstein & Schoenig (1957) nur zwei als 'gesichert' geltende Beispiele mit nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen, von denen eines später als falsch nachgewiesen wurde (van Niekerk & Boonstra, 1961). Nach Überlegungen über die Packungsmöglichkeiten von Molekülen formulierte Kitaigorodsky (1961, 1973) die Regel: 'Ein Molekül mit einem Inversionszentrum behält dieses im Kristall immer bei', das heisst es nimmt immer eine zentrosymmetrische spezielle Lage in einer zentrosymmetrischen Raumgruppe ein.

Die generelle Häufigkeitsverteilung der Raumgruppen ist in Tabellenwerken von Nowacki, Edenharter & Matsumoto

(1967), Nowacki, Matsumoto & Edenharter (1967) und Mighell, Ondik & Molino (1977) bereits aufgezeigt worden. Weil daraus jedoch nicht ohne weiteres zu ersehen ist, welche Raumgruppen von Verbindungen mit zentrosymmetrischen Molekülen tatsächlich wahrgenommen werden, wurde die in Tabelle 1 zusammengefasste Statistik angefertigt. Es wurden dabei nur Verbindungen berücksichtigt, welche die folgenden Bedingungen erfüllen:

(1) Die Struktur besteht nur aus Molekülen einer Sorte. Makromolekulare Verbindungen sowie Molekülkomplexe und ionische Verbindungen wurden nicht berücksichtigt.

(2) Die Moleküle haben einen starren, zentrosymmetrischen Aufbau oder nehmen eine zentrosymmetrische Konformation an, welche exakt oder in guter Näherung im Kristall beibehalten wird.

(3) Die Moleküle sind im Kristall nicht auffällig assoziiert.

Tabelle 1. Häufigkeit der verschiedenen Raumgruppen unter den Kristallstrukturen von 594 Verbindungen mit zentrosymmetrischen Molekülen, geordnet nach der Symmetrie der isolierten Moleküle

Raumgruppe	Symmetrie des isolierten Moleküls											Summe	Anteil in %	
	$\bar{1}$	2/m	mmm	$\bar{3}$	$\bar{3}m$	4/m	4/mmm	$\bar{5}m$	6/mmm	8/mmm	m3m			$\bar{6}$
nicht-zentrosymmetrisch*	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	0,8
zentrosymmetrisch														
$P\bar{1}$	45	29	38	2	—	—	1	—	1	—	—	—	116	19,5
$P2_1/m$	—	1	1	—	—	—	1	—	—	—	—	—	3	0,5
$P2_1/c$	92	128	91	1	3	1	9	9	2	2	—	1	339	57,1
$C2/m$	—	5	10	—	—	—	4	—	—	—	—	—	19	3,2
$C2/c$	18	2	4	—	1	—	1	—	—	—	—	—	26	4,4
$Pbca$	8	8	3	—	—	—	—	—	1	—	—	1	21	3,5
$Pnma$	—	1	—	—	1	—	—	—	—	—	9	—	11	1,9
$Cmca$	—	1	3	—	—	—	—	—	—	—	—	6	10	1,7
andere														
orthorhombische†	1	5	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12	2,0
$P4_2/mnm$	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	1	6	1,0
andere														
tetragonale‡	2	2	—	—	—	—	1	—	—	—	—	2	7	1,2
$R\bar{3}$	3	1	—	—	2	—	—	—	—	—	2	—	8	1,4
andere														
rhomboedrische und trigonale§	—	—	—	1	1	—	—	—	—	—	2	1	5	0,8
$Pa\bar{3}$	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	4	5	0,8
$Im\bar{3}$	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0,2
Summe	169	188	162	4	8	1	17	9	5	2	13	16	594	100,0
Anteil in %	28,4	31,7	27,3	0,7	1,3	0,2	2,9	1,5	0,8	0,3	2,2	2,7	100,0	

* $P2_1, P2_12_12_1, Pca2_1$.† $Pbam, Pnmm, Pbcn, Cmcm, Ibam, Fmmm$.‡ $P4_2/n, P4_1/a, P4/nnc, I4/mmm$.§ $R\bar{3}m, P\bar{3}m1, P\bar{3}c1$.

Ausgeschlossen wurden also Fälle mit intermolekularen Wasserstoffbrücken oder mit koordinativer Assoziation, wie sie z.B. bei Quecksilberverbindungen häufig ist.

(4) Raumgruppe, Kristall- und Molekularstruktur müssen mit hinreichender Sicherheit bekannt sein.

(5) Im Kristall liegen keine Fehlrdnungen vor.

Für das Absuchen der Literatur bis 1968 bzw. 1971 dienten die Zusammenstellungen von Schudt & Weitz (1971) und von Pies & Weiss (1973) im Tabellenwerk von Landoldt-Börnstein. Für den Zeitraum von 1971 bis 1975 wurde das Sammelwerk *Molecular Structure by Diffraction Methods* (1973–1976) zu Hilfe genommen. Für die übrigen Zeiträume wurden die wichtigsten Zeitschriften, welche Kristallstrukturbestimmungen veröffentlichen, durchgesehen. Es wird kein Anspruch darauf erhoben, die Literatur vollständig erfasst zu haben; der erfasste Teil dürfte aber ein repräsentativer Querschnitt sein. Eine grössere Anzahl auch neuerer Strukturbestimmungen konnte nicht berücksichtigt werden, weil sie die oben genannte Bedingung (4) nicht erfüllten; sie waren in jener Art von Kurzmittteilung publiziert worden, in der mehr verschwiegen als mitgeteilt wird.

Tabelle 1 gibt einen Überblick darüber, wie sich die verschiedenen Raumgruppen, je nach Molekülsymmetrie, auf die 594 erfassten Verbindungen verteilen. Im ganzen wurden nur 28 Raumgruppen angetroffen; von diesen kommt die Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Anteil von 57,1% mit

Abstand am häufigsten vor, gefolgt von $P\bar{1}$ (19,5%), $C2/c$ (4,4%), $Pbca$ (3,5%) und $C2/m$ (3,2%). Alle anderen Raumgruppen haben einen Anteil von jeweils weniger als 2%. Nach der Statistik von Nowacki, Matsumoto & Edenharter (1967) herrscht die Raumgruppe $P2_1/c$ generell schon bei den organischen und metallorganischen Verbindungen vor (Anteil: 26%); diese Vorherrschaft ist bei den Verbindungen mit zentrosymmetrischen Molekülen noch weit stärker ausgeprägt.

Nur bei fünf der erfassten Verbindungen (0,8%) wurden nicht-zentrosymmetrische Raumgruppen angetroffen. In allen fünf Fällen liegen Moleküle der Symmetrie 2/m vor, die eine allgemeine (das heisst unsymmetrische) Punktlage im Kristall einnehmen. Es handelt sich um folgende Verbindungen: 1,2-5,6-Dibenzanthracen (Raumgruppe $P2_1$; Robertson & White, 1956); 1,4-Diäthoxybenzol ($P2_1$; Haisa & Kashino, 1977); 2,5-Dimethyl-3,6-dibrom-1,3,4,6-tetraazapentalen ($Pca2_1$; Brufani, Fedeli, Giacomello & Vaciago, 1963); das Photodimere von 1,4-Epoxy-1,4-dihydronaphthalin ($Pca2_1$; Bordner, Stanford & Dickerson, 1970); Bis-dehydroessigsäuremonoamid-nickel(II) ($P2_12_12_1$; Kiryu, 1967). Nicht berücksichtigt wurde das 3,3'-Bis-2-isoxazolin, das nach Bednowitz, Fankuchen, Okaya & Soffer (1966) in der Raumgruppe $Iba2$ kristallisieren soll, doch die Abweichungen von der zentrosymmetrischen Raumgruppe $Ibam$ sind so minimal, dass sie kaum als reell angesehen werden können.

Tabelle 2. Häufigkeit der wahrgenommenen, kristallographisch bedingten Molekülsymmetrie, je nach Symmetrie des isolierten Moleküls

Brüche bedeuten, dass nur ein entsprechender Teil der Moleküle die angegebene kristallographisch bedingte Symmetrie annimmt.

kristallographische Molekülsymmetrie	Symmetrie des isolierten Moleküls												Summe	Anteil in %	
	$\bar{1}$	$2/m$	mmm	$\bar{3}$	$\bar{3}m$	$4/m$	$4/mmm$	$\bar{5}m$	$6/mmm$	$8/mmm$	$m\bar{3}m$	$\bar{6}$			
nicht zentrosymmetrisch															
1	3	$7\frac{2}{3}^*$	$6\frac{2}{3}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	$18\frac{2}{3}^*$	3,1
2	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	0,3
m	—	3	$1 + 5 \times \frac{2}{3}$	—	1	—	1	—	—	—	—	—	9	$18\frac{2}{3}$	3,1
mm	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0,2
$3m$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$2 \times \frac{1}{2}$	1	0,2
4	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	1	0,2
zentrosymmetrisch															
$\bar{1}$	166	$166\frac{1}{3}$	$129\frac{1}{3}$	4	4	1	11	9	4	2	—	—	3	$499\frac{2}{3}$	84,1
$2/m$	—	9	$13 + 5 \times \frac{1}{3}$	—	—	—	4	—	—	—	—	—	5	$32\frac{2}{3}$	5,5
mmm	—	—	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	7	1,2
$\bar{3}$	—	—	—	—	2	—	—	—	1	—	—	—	4	9	1,5
$3m$	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	$2 \times \frac{1}{2}$	3	0,5
$4/mmm$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	0,2
Summe	169	188	162	4	8	1	17	9	5	2	13	16	594		

* Davon fünf in nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen.

Die Statistik zeigt, dass zentrosymmetrische Moleküle in der Regel tatsächlich in zentrosymmetrischen Raumgruppen kristallisieren, in seltenen Fällen kommen jedoch Ausnahmen vor. Etwas häufiger, nämlich in 6,2% der Fälle, kommt es vor, dass zwar eine zentrosymmetrische Raumgruppe angenommen wird, das Molekül aber kein kristallographisches Inversionszentrum besetzt (Tabelle 2). Dieser Fall, der im Gegensatz zur Regel von Kitaigorodsky (1961, 1973) steht, kommt auffällig oft bei sehr einfach gebauten Molekülen hoher Symmetrie vor, insbesondere beim Strukturtyp des UF_6 [$Pnma$, kristallographische Molekülsymmetrie m (Levy, Taylor & Wilson, 1975)] und beim $(NbCl_5)_2$ -Typ [$C2/m$, kristallographische Molekülsymmetrie m bei $\frac{2}{3}$ der Moleküle (Zalkin & Sands, 1958)].

Dem Fonds der Chemie danke ich für die Unterstützung der Arbeit.

Anmerkung bei der Korrektur: Während der Drucklegung dieser Arbeit erschien eine Betrachtung zur Raumgruppenverteilung je nach 'chiralem Typ' der Moleküle. Für Moleküle vom 'chiralen Typ C' (achirale Moleküle in achiralen Positionen) sind die Ergebnisse ähnlich wie die hier dargelegten [Belsky, V. K. & Zorkii, P. M. (1977). *Acta Cryst.* A33, 1004–1006].

Literatur

- BEDNOWITZ, A. L., FANKUCHEN, I., OKAYA, Y. & SOFFER, M. D. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 100–104.
- BORDNER, J., STANFORD, R. H. & DICKERSON, R. E. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1166–1172.
- BRUFANI, M., FEDELI, W., GIACOMELLO, G. & VACIAGO, A. (1963). *Gazz. Chim. Ital.* **93**, 1571–1583.
- BUNN, C. W. (1946). *Chemical Crystallography*, S. 251. Oxford: Clarendon Press.
- HAISA, M. & KASHINO, S. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 485–490.
- HERBSTEIN, F. H. & SCHOENIG, F. R. L. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 657–663.
- KIRYU, S. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 392–397.
- KITAIGORODSKY, A. I. (1961). *Organic Chemical Crystallography*, S. 102 und 172. New York: Consultants Bureau.
- KITAIGORODSKY, A. I. (1973). *Molecular Crystals and Molecules*, S. 33–37. New York: Academic Press.
- LEVY, J. H., TAYLOR, J. C. & WILSON, D. W. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 398–401. Dort Hinweise auf frühere Literatur.
- MIGHELL, A. D., ONDIK, H. M. & MOLINO, B. B. (1977). *Crystal Data Space Group Tables*. Reprint No. 99 from *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **6**, No. 6, 675–829.
- Molecular Structure by Diffraction Methods* (1973–1976). Vols. 1–4. *Specialist Periodical Reports*. London: The Chemical Society.
- NIEKERK, J. N. VAN & BOONSTRA, E. G. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1186–1189.
- NOWACKI, W., EDENHARTER, A. & MATSUMOTO, T. (1967). *Crystal Data Systematic Tables*, 2. Aufl. ACA Monograph No. 6.
- NOWACKI, W., MATSUMOTO, T. & EDENHARTER, A. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 935–940.
- PIES, W. & WEISS, A. (1973). In *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik*, Neue Serie, Bd. III/7. Berlin-Heidelberg-New York: Springer.
- ROBERTSON, J. M. & WHITE, J. G. (1956). *J. Chem. Soc.* S. 925.
- SCHUDT, E. & WEITZ, G. (1971). In *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik*, Neue Serie, Bd. III/5. Berlin-Heidelberg-New York: Springer.
- ZALKIN, A. & SANDS, D. E. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 615–619.