

ANGEWANDTE CHEMIE

104. Jahrgang 1992

Heft 1

Seite 1–112

Optisch anomale Kristalle

Von Bart Kahr* und J. Michael McBride*

Die optische Symmetrie vieler Kristalle ist niedriger als aufgrund ihrer äußereren Form und der Röntgenbeugungsdaten zu erwarten wäre. Heute schreibt man solche *optischen Anomalien* Nichtgleichgewichtsstrukturen zu, die durch kinetisch kontrolliertes Kristallwachstum entstehen. Verunreinigungen werden an Positionen, die normalerweise im Kristallverband über Symmetrieroberungen ineinander überführt werden könnten, in unterschiedlichem Ausmaß in die Oberfläche eingebaut. Die optisch anomalen Kristalle waren nach ihrer Entdeckung durch Brewster im Jahre 1815 während des gesamten 19. Jahrhunderts Gegenstand einer lebhaften Diskussion zwischen den wichtigsten Pionieren auf dem Gebiet der Kristallographie, darunter Biot, Berzelius, Herschel, Mitscherlich, Frankenheim, Pasteur, Mallard, Klein, Groth, Wyrouboff, Barlow, Brauns, Rinne, Pockels und Friedel. Aus dem Nebel wilder Spekulation tauchten zwei sich widersprechende Postulate auf: Zum einen wurde die symmetrische Form auf die zufällige Zwillingsbildung mehrerer Segmente niedrigerer Symmetrie zurückgeführt, zum anderen erklärte man die optischen Besonderheiten mit Spannungen, die man auf Verunreinigungen oder äußere Störungen zurückführte. Keines dieser Postulate entspricht der heutigen Betrachtungsweise. Um die Jahrhundertwende schwand allmählich das Interesse an diesem Forschungsgebiet, und nach 1917 griff niemand Tammanns neue und richtige Erkenntnisse auf. Das Problem der anomalen Doppelbrechung blieb – bis zu seiner Lösung in jüngster Zeit – mehr als ein halbes Jahrhundert unbeachtet. In dieser Übersicht werden sowohl mineralische als auch organische Systeme diskutiert, wobei das Hauptaugenmerk auf dem Phyllosilikat Apophyllit und auf 1,5-Dichlor-2,3-dinitrobenzol liegt. Das Studium optisch anomaler Nichtgleichgewichtsstrukturen kann dabei helfen, Fragen zu Kristallordnung, Kristallwachstum, molekularen Erkennungsmechanismen und der Entwicklung neuer Werkstoffe zu beantworten. Auch soll dieser Beitrag deutlich machen, wie wertvoll das Polarisationsmikroskop nach wie vor für die chemische Forschung ist.

1. Einleitung

1.1. Was ist ein optisch anomaler Kristall?

Im Prinzip könnte man jeden Kristall, dessen optische Eigenschaften von den Erwartungen abweichen, als optisch

anomal bezeichnen. Beschreibungen optischer Anomalien sind entsprechend über die kristallographische Literatur verstreut zu finden. Beispiele aus den Arbeiten von David Brewster, einem Pionier auf dem Gebiet der Kristallopptik Anfang des 19. Jahrhunderts, reichen von den Interferenzbildern, die durch Flüssigkeitseinschlüsse in Diamanten entstehen^[1], bis zu den farbenprächtigen Interferenzbildern in einigen Quarzarten^[2]. Jedoch wird vielleicht ein Phänomen, das der einen Generation anomals erscheint, von einer nachfolgenden Generation, die etwas differenziertere Erwartungen hat, als völlig normal betrachtet. So hielt man beispielsweise einige Minerale für optisch anomale, da bei ihnen die Abfolge der

[*] Prof. Dr. B. Kahr
Department of Chemistry, Purdue University
West Lafayette, IN 47907 (USA)
Prof. Dr. J. M. McBride
Department of Chemistry, Yale University
New Haven, CT 06511 (USA)

Interferenzfarben in konvergentem Licht nicht mit Newtons Farbskala übereinstimmte^[3]. Heute erklärt man dieses Phänomen mit der Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge in hochdispersiven Mineralen.

Die am weitesten verbreitete Variante der optischen Anomalie tritt dann auf, wenn die optische Symmetrie eines Kristalls niedriger ist als die strukturelle Symmetrie, die man aus den äußeren Abmessungen des Kristalls oder durch Röntgenbeugung ermitteln kann. Man kennt solche Fälle seit 175 Jahren, hatte jedoch bis vor kurzem keine Erklärung dafür. In dieser Übersicht verwenden wir die Begriffe *optisch anomalous* oder *anomalous* ausschließlich für diese Art von Kristallen.

Die optische Symmetrie eines Kristalls kann durch Messung des Brechungsindextensors bestimmt werden, der von der elektrischen Polarisierbarkeit des Kristalls abhängt. Die meisten Kristalle sind zweiachsig (Abb. 1 a); in einer Richtung (M) sind Polarisierbarkeit und Brechungsindex maximal, senkrecht dazu (m) ist die Polarisierbarkeit minimal. In der Ebene, die von M und m aufgespannt wird, gibt es vier weitere Richtungen (i'), deren zwischen Maximal- und Minimalwert liegende Polarisierbarkeit der der dritten orthogonalen Richtung (i) entspricht. Paare dieser Richtungsvektoren definieren gemeinsam mit i einen *Kreisschnitt*, d.h. eine Ebene, in der die Polarisierbarkeit in alle Richtungen gleich ist. Die Normale auf einen Kreisschnitt wird *optische Achse* (oa) genannt. Linear polarisiertes Licht kann sich nur entlang einer solchen Achse ausbreiten, ohne elliptisch polarisiert zu werden. Ein Kristall mit zwei Kreisschnitten und zwei optischen Achsen wird *zweiachsig* genannt^[4a].

Abbildung 1 b zeigt einen axialsymmetrischen anisotropen Kristall (einen Kristall mit nur einer drei-, vier- oder sechszähligen Symmetriechse), in dem ein Polarisierbarkeitsextrremwert (M) entlang der Achse liegen muß, während die beiden anderen orthogonalen Achsen (m und m) gleiche Polarisierbarkeit aufweisen. Ein solcher Kristall hat eine einzi-

ge optische Achse, parallel zur Symmetriechse, und wird *einachsig* genannt. Kristalle mit noch höherer Symmetrie sind in alle Richtungen gleich polarisierbar und werden *isotrop* genannt. Betrachtet man einen Kristall in linear polarisiertem Licht mit einem Polarisationsmikroskop, oder unter günstigen Umständen auch mit dem bloßen Auge, kann man seine Symmetrie als zweiachsig, einachsig oder isotrop bestimmen^[4a]. Ist diese Symmetrie niedriger als die aus der Morphologie oder mit einer anderen Methode erhaltene, so ist der Kristall optisch anomalous.

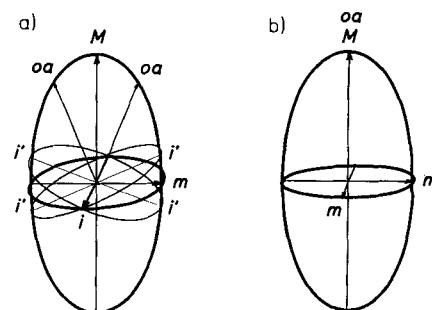


Abb. 1. Brechungsindextensoren (Normalenellipsoide, Indikatrices) zweiachsiger (a) und einachsiger Kristalle (b).

Anomale Kristalle sind gewöhnlich verzwilligt. Sie enthalten mehrere deutlich erkennbare homogene Zonen, auch *Sektoren* genannt, deren Zahl und relative Orientierung durch die Rotationssymmetrie der Kristallmorphologie bestimmt zu sein scheinen. Beispielsweise sollte ein Kristall mit vier- oder sechszähliger Symmetrie einachsig sein. Anomale Kristalle mit vier- oder sechszähliger morphologischer Symmetrie bestehen typischerweise aus vier bzw. sechs zweiachsigen Segmenten, die gegeneinander um 90 bzw. 60° verkippt



Bart Kahr wurde 1961 in New York City geboren. Sein Interesse an der Strukturchemie erwachte während seiner Zusammenarbeit mit David Reingold am Middlebury College. An der Princeton University promovierte er 1988 bei Kurt Mislow mit einer Arbeit über stereochemisch ungewöhnliche Moleküle. Während seiner Doktorarbeit hatte er das Glück, das Labor mit Jeffrey Chance teilen zu dürfen. Nach zwei Jahren kristallographischer Forschung bei J. M. McBride an der Yale University kam er als Assistant Professor of Chemistry an die Purdue University.



J. Michael McBride wurde 1940 in Lima, Ohio, geboren. Nach dem Studium am College of Wooster und am Harvard College promovierte er bei Paul D. Bartlett an der Harvard University über die Chemie freier Radikale. Seit 1966 gehört er zum Lehrkörper für Chemie an der Yale University. Die Schwerpunkte seiner Forschung an organischen Festkörpern sind die spektroskopische Untersuchung der Reaktionen freier Radikale in Einkristallen und die Beziehung zwischen Molekülstruktur, Reaktivität und den mechanischen Eigenschaften organischer Festkörper. Er besitzt zudem ein großes Interesse an der Geschichte der Organischen Chemie. 1987 erhielt er gemeinsam mit seinem Doktoranden M. D. Hollingsworth den Nobel Laureate Signature Award for Graduate Education. 1990 war er Jacob-und-Erna-Michael-Gastprofessor am Weizmann Institute of Science.

sind (siehe Abb. 2). Eine solche Zwillingsbildung wird mimetisch genannt, da der zusammengesetzte Kristall eine höhere Symmetrie vortäuscht und keinen einspringenden Winkel zwischen den Segmenten aufweist. Die meisten der Hunderte von Kristallen, die im wörtlichen Sinn als optisch anomale bezeichnet werden können, fallen in diese spezielle Kategorie.

1.2. Wie das Kristallwachstum zu optischen Anomalien führt

1988 stieß Steven Bertman, als er in unserem Labor das Wachstum von Mischkristallen aus langketten Diacylperoxiden untersuchte, auf einen optisch anomalen Kristall^[5]. Die quadratischen Plättchen von reinem Bis(11-bromundecanoyl)peroxid haben eine echte vierzählige Symmetrie und sind daher einachsig. Auch beim Einbau von 5–15 % strukturaloger Fremdmoleküle erhielt man quadratische Plättchen, jedoch zeigte die Untersuchung dieser Mischkristalle mit dem Polarisationsmikroskop, daß es sich um mimetische Zwillinge handelte. Typischerweise waren die Kristalle diagonal in vier zweiachsige Sektoren aufgeteilt, die durch eine Rotation um 90° ineinander überführt werden konnten (Abb. 2). Röntgenographische Untersuchungen der Sektoren zeigten, daß die vierzählige Symmetrie gebrochen war. Wir führten diesen Symmetrieverlust auf den ungleichen Einbau von Verunreinigungen auf sonst durch Symmetrieroberungen ineinander überführbare Gitterplätze des Wirtsgitters zurück.

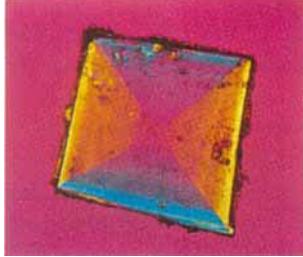


Abb. 2. Der Aufbau eines Mischkristalls aus Bis(11-bromundecanoyl)peroxid und 15 % der analogen Verbindung, bei der eines der endständigen Bromatome durch ein Wasserstoffatom ersetzt ist, aus Sektoren. Die Aufnahme erfolgte entlang der [001]-Richtung durch gekreuzte Polarisatoren mit einem Violettfilter ($\gamma = 45^\circ$) [5]. Die Farbunterschiede zwischen den Sektoren beruhen auf den unterschiedlichen räumlichen Ausrichtung der Monobromverbindung, die durch die kinetische Kontrolle der Molekülauflagerung an die Seitenflächen bedingt ist. Das Bild stammt aus Lit. [5]. Dort wurde irrtümlich angegeben, daß die Verunreinigung statt des endständigen Bromatoms eine Methylgruppe enthält. Der Effekt der Verunreinigung ist aber fast gleich, wenn Br gegen H oder CH₃ ausgetauscht wird.

Wir waren begeistert darüber, die Kristallographie zur Untersuchung dieses subtilen Aspekts des Kristallwachstums einzusetzen zu können. Nicht überrascht waren wir allerdings über das Auftreten von Selektivität, da wir bereits versucht hatten, die eleganten Methoden von Addadi, Lahav, Leiserowitz et al., deren umfassende Untersuchungen eine ähnliche Selektivität bei weniger symmetrischen Systemen gezeigt und genutzt hatten^[6], auf unsere Kristalle anzuwenden.

Man kann sich leicht vorstellen, daß enantiomorphe Gitterplätze von enantiomerenreinen chiralen Fremdstoffen in unterschiedlichem Maße besetzt werden, da die zwei Defekt-

arten unterschiedliche Energien haben müssen. Auf den ersten Blick scheint es dagegen überraschend, daß die Besetzung durch Fremdstoffe sich auch bei Gitterplätzen unterscheiden soll, die durch Symmetrieroberungen wie eine Rotation ineinander überführbar sind. Solche Defekte haben dieselbe Energie, und die Thermodynamik fordert, daß ihre Konzentrationen in Mischkristallen, in denen eine Komponente stark überwiegt, im Gleichgewicht identisch sein sollten. Jedoch befinden sich die meisten realen Kristalle, insbesondere Mischkristalle, nicht im Gleichgewicht. Denn ist ein Molekül erst einmal in ein Kristallgitter eingebaut, so wird es üblicherweise nur noch unter großen Schwierigkeiten seine Lage oder Orientierung drastisch ändern können. Daher werden viele Struktureigenschaften realer Kristalle durch die Kinetik des Kristallwachstums und nicht durch die Gleichgewichtsthermodynamik bestimmt. Will man selektive Gitterplatzbesetzung verstehen, so muß man sich klar machen, daß das Wachstum an der Kristalloberfläche stattfindet und daß die meisten Kristallflächen nicht die volle Symmetrie des dreidimensionalen Gitters aufweisen. So sind kristallographische Achsen nahe einer Kristallfläche nur dann gültig, wenn sie senkrecht zur Oberfläche stehen, und selbst dann muß diese Oberfläche eben und frei von Wachstumsstufen oder -terrassen sein. Daher sind Gitterplätze, die letztendlich (d.h. im Kristallverband) aufgrund der Raumgruppenzugehörigkeit des Kristalls äquivalent sein sollten, zu dem Zeitpunkt, da die Fremdstoffe sie besetzen können, strukturell und energetisch verschieden^[7]. Kristallsektoren, die durch die Molekülauflagerung an verschiedene Kristallflächen gewachsen sind, sollten unterschiedliche Fremdstoffverteilungen und optische Eigenschaften aufweisen, wie in Abschnitt 2.3.2 näher erläutert werden wird. Sind zwei Kristallflächen durch Symmetrieroberungen ineinander überführbar, so sollten auch die Fremdstoffverteilungen in den aus ihnen hervorgegangenen Kristallsektoren über diese Symmetrieroberungen in Beziehung stehen.

Nachdem wir die optische Anomalie organischer Peroxide festgestellt hatten, suchten wir in der Literatur nach Berichten über analoge Phänomene. Wir entdeckten, daß in neuerer Literatur nur wenig Wert darauf gelegt wird, während im 19. Jahrhundert, in einer Zeit also, in der die Lichtmikroskopie das leistungsfähigste kristallographische Analysenverfahren war, häufig darüber berichtet wurde. Die erfolglosen Versuche, diese Anomalien zu erklären, die an einer Vielzahl von organischen und anorganischen Kristallen beobachtet wurden, ziehen sich, parallel zur Entwicklung der Kristallographie im allgemeinen, wie ein roter Faden durch die damalige Literatur. Das heutige Verständnis der optischen Anomalien hat sich erst in den letzten zwölf Jahren entwickelt.

Abschnitt 2 dieses Beitrags schildert die Geschichte der Untersuchung optisch anomaler Kristalle im Rahmen der Geschichte der Kristallographie im 19. und frühen 20. Jahrhundert. Dabei wird das Mineral Apophyllit ausführlich diskutiert. Abschnitt 3 ist dem gegenwärtigen Stand der Erforschung optischer Anomalien anorganischer und organischer Systeme gewidmet. Abschnitt 4 beschreibt die Bedeutung dieser Anomalien für die aktuelle Forschung über molekulare Erkennungsmechanismen, die Kinetik und den Mechanismus des Kristallwachstums sowie für die gezielte Entwicklung kristalliner Werkstoffe für technische Anwendungen.

2. Die Geschichte der optischen Anomalien

2.1. Klassifizierung von Kristallen nach der Form

Für die vernünftige Entwicklung einer Wissenschaft muß eine schlüssige Klassifizierung der Untersuchungsobjekte existieren. Fortschritt in der Kristallographie erforderte daher die Klassifizierung der Kristalle^[8]. Kristalle lassen sich nach ihrer äußeren Form (Morphologie)^[9], ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie nach ihrer inneren Struktur einteilen. Alle denkbaren Informationen können relevant sein: Form, Spaltbarkeit, Summenformel, Farbe, Härte, Dichte, Brechungsindex, Phasenübergangstemperaturen, Raumgruppensymmetrie, Atomlagen und vieles mehr.

Da das auffälligste makroskopische Merkmal einer mineralischen Probe ihre Polyederform ist, lassen sich Versuche, Kristalle nach ihrer Form zu klassifizieren, zumindest bis zu den Arbeiten von Nicolaus Steno (1638–1687)^[10] zurückverfolgen. Dieser formulierte eine Variante des Gesetzes der Konstanz der Flächenwinkel^[11]. Maurice Capeller (1685–1769) ging noch weiter und nutzte die Untersuchung der Kristallform zur Identifizierung von Kristallen^[12]. Wie bei den Pflanzen versuchte Carl von Linné (1707–1778) auch, die Minerale in ein System von Gattungen einzuteilen^[13]. Dabei war die Form sein wichtigstes Ordnungsprinzip. A. G. Werner (1750–1817) unternahm einen frühen Versuch, das Problem der inneren Struktur von Kristallen anzugehen, indem er nach einer kleinen Gruppe von Urformen suchte, auf die man die riesige Zahl möglicher Kristallformen zurückführen könnte^[14].

Nicht alle stimmten darin überein, daß die Kristallform das Hauptkriterium bei der Klassifizierung sein sollte. Romé de l'Isle (1736–1790) glaubte, daß die Angabe der Form durch die einer chemischen Analyse ergänzt werden müsse, da die Form allein weder einmalig (sogar ein polymorpher Kristalltyp kann in verschiedenen Formen vorkommen) noch eindeutig sei (isomorphe Kristalle derselben Form haben unterschiedliche Zusammensetzung)^[15]. Mit seinem Gesetz der rationalen Achsenabschnitte konnte René Just Haüy (1743–1822) die verschiedenen Formen eines gegebenen polymorphen Kristalls in Beziehung setzen, indem er zeigte, daß Kristallflächen durch kleine ganzzahlige Indices beschrieben werden können, wenn man sie auf drei Vektoren bezieht. Außerdem versuchte er, durch sukzessive Spaltungen den Grundbaustein, die „molécule intégrante“, polymorpher Kristalle zu finden^[16]. Jedoch suchte Haüy nach idealisierten Beziehungen in den Abmessungen eines Kristalls und ignorierte dabei die Ergebnisse präziser Goniotomie, d.h. der quantitativen Messung der äußeren Form, wenn sie nicht mit seiner Theorie übereinstimmten^[17]. Die Grenzen seiner Methode wurden deutlich, nachdem Wollaston (1766–1828) das Reflexionsgoniometer erfunden hatte^[18]. Zu Beginn des 19. Jahrhunderts war klar, daß die Kristallographie eine von der Bestimmung der Kristallform unabhängige physikalische Methode benötigte, die bei der Klassifizierung helfen sollte, indem sie zumindest einige der qualitativen Aspekte der Kristallsymmetrie bestätigte^[19].

2.2. Optische Klassifizierung von Kristallen

Die Entwicklung der Wissenschaft von der Kristallographie im 19. Jahrhundert machte die Nützlichkeit der Doppelbre-

chung für die Kristallklassifizierung offenbar. Zum ersten Mal wurde die Doppelbrechung durch Erasmus Bartholinus (1625–1698) beschrieben, der bemerkte, daß ein einzelner Lichtstrahl in einem Calcitkristall in zwei Strahlen aufgespalten wird^[20]. Christian Huygens (1629–1695) erkannte, daß nur einer dieser Strahlen dem normalen Brechungsgesetz gehorcht, während der andere stets in einer Ebene verläuft, die durch die Einfallrichtung und eine spezielle Achse, die Richtung hoher Rotationssymmetrie des rhomboedrischen Kristalls, definiert ist^[21]. Haüy untersuchte ebenfalls die Doppelbrechung, zweifellos aufgrund seiner eigenen Forschungsarbeiten an Calcit, und beobachtete, daß Substanzen, die kubische oder oktaedrische Kristalle bilden, diese Eigenschaft nicht aufweisen. Schließlich kam von Johann Jacob Bernhardi (1774–1850) der explizite Vorschlag, daß die Doppelbrechung direkt mit der Kristallform in Beziehung stehen müsse^[22]. Jedoch unterschied man zu jener Zeit nur zwei optische Klassen: Kristalle mit und Kristalle ohne Doppelbrechung. Es gab noch keine Unterscheidung zwischen einachsigen und zweiachsigen doppelbrechenden Kristallen.

1808 beobachtete Etienne Malus (1775–1812), als er Calcitkristalle in dem Sonnenlicht untersuchte, das von den Fenstern des Palais Luxembourg reflektiert worden war, daß sich die Intensität der beiden Strahlen in Abhängigkeit von der Orientierung des Kristalls änderte^[23, 24]. Er erkannte dies richtig als das Phänomen der Polarisation^[25]. Seine Entdeckung, daß die Strahlen unterschiedlich polarisiert waren, war für die Untersuchung doppelbrechender Minerale sehr nützlich, da die Forscher nun nicht länger darauf angewiesen waren, große, stark doppelbrechende Kristalle zu untersuchen, in denen die Divergenz der beiden Strahlen deutlich zu erkennen war.

1811 entdeckte François Arago (1786–1853), daß bei der Untersuchung eines Kristalls zwischen zwei Polarisatoren gelegentlich prächtige Farben aufraten^[26]. Unmittelbar nach Aragos Entdeckung erkannten David Brewster (1781–1868)^[27] und Jean-Baptiste Biot (1774–1862)^[28], daß die Farben ein typisches Merkmal schwacher Doppelbrechung sind, und begannen die systematische Erforschung einer großen Zahl von Kristallen und biologischen Proben^[29]. Unabhängig voneinander unterschieden sie zwischen einachsigen und zweiachsigen doppelbrechenden Kristallen. Sie erkannten auch die Verbindung zur Morphologie, da gut ausgebildete einachsige Kristalle stets eine drei-, vier- oder sechszählige Rotationssymmetrie aufwiesen.

Diese neue Analysenmethode veranlaßte Brewster dazu, Haüys Zuordnung einfacher Grundformen zu elf Mineralen anzuzweifeln^[30] und zu schreiben: „If the physiology of mineral bodies shall ever attain the dignity of a science, its foundations must be laid upon optical results, and its progress directed by the unerring light of optical analysis“^[31] sowie „If we take a crystal ... bounded by six equal square faces, the crystallographer will content himself with calling it a cube, but the optical mineralogist will only call it a cube when it has no double refraction“^[30].

Die im zweiten Jahrzehnt des 19. Jahrhunderts von Brewster^[32] und Biot^[33] eingeführte optische Klassifizierung von Kristallen als isotrop, zweiachsig und einachsig ist immer noch gültig. Zweiachsige Kristalle lassen sich in drei Unterklassen einteilen, je nach dem, ob beide, eine oder keine der Richtungen der maximalen und minimalen Polarisierbarkeit

durch die Symmetrie festgelegt sind. Dies kann man mit optischen Mitteln feststellen, da sich die Hauptrichtungen, wenn sie nicht durch die Symmetrie festgelegt sind, im allgemeinen für Licht verschiedener Wellenlängen unterscheiden^[34].

2.3. Die ersten Beobachtungen optischer Anomalien^[35b]

2.3.1. Brewsters erster Bericht

Als Brewster sein optisches Klassifizierungsprinzip entwickelte, entdeckte er mehrere Minerale, die Ausnahmen zu sein schienen, und entschied sich, sie getrennt zu behandeln. 1815 berichtete er der Royal Society of Edinburgh^[36]: „Philosophers will no doubt be surprised to learn, that *muriate of soda, fluate of lime, the Diamond, Alum*^[**] [trotz ihrer hohen Symmetrie]^[**] have actually the property of Double Refraction, but under circumstances of such a singular kind, as to entitle them to be regarded as a new class of doubly refracting crystals“.

Anschließend beschrieb er optisch anomale Kristalle des Flußspats (CaF_2 ; Abb. 3). Um die schwachen Interferenzef-

an octahedron for their primitive form, and would have exhibited none of the phenomena of double refraction.“

Er erkannte deutlich, daß solche optischen Eigenschaften eine Symmetriereduktion gegenüber der Kristallform erfordern. Er war jedoch nicht in der Lage, die Art der Wachstumsunregelmäßigkeiten zu identifizieren, die solche Abweichungen hervorrufen. Während des darauffolgenden Jahrzehnts untersuchte Brewster andere optisch anomale Minerale, darunter Chabasit^[37], Granat^[38], Topas^[39] und Apophyllit.

2.3.2. Apophyllit

2.3.2.1. Die strukturelle Grundlage der optischen Anomalie von Apophyllit

Es lohnt sich, die chronologische Erzählung zu unterbrechen und Apophyllit etwas detaillierter zu beschreiben, denn seine optischen Anomalien waren von der Zeit Brewsters bis in die Gegenwart Gegenstand vieler Diskussionen, und ihr Verständnis wird dabei helfen, die historische Debatte gebündelt zu beschreiben.

Apophyllit ist ein Silicat mit der Bruttoformel $\text{KCa}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, das sich durch hydrothermale Umkristallisation in Höhlungen in Lavagestein bildet^[40]. Der Name (griechisch: aus Blättern gebildet) spiegelt die leichte Spaltbarkeit senkrecht zur vierzähligen Symmetriearchse und das Trennen in einzelne Schichten beim Erhitzen wider. Die Spaltbarkeit ist mit der Schichtstruktur in Einklang, die 1931 röntgenographisch von Taylor und Náray-Szabó^[41, 42] aufgeklärt wurde.

Die Schichten (Abb. 4) sind aus kovalent gebundenen Silicateinheiten aufgebaut. Dabei teilt jedes Siliciumatom drei Sauerstoffatome mit seinen Nachbarn und ist mit einem vierten, negativ geladenen Sauerstoffatom über eine Bindung etwa senkrecht zur Schicht verknüpft. Vier Silicateinheiten

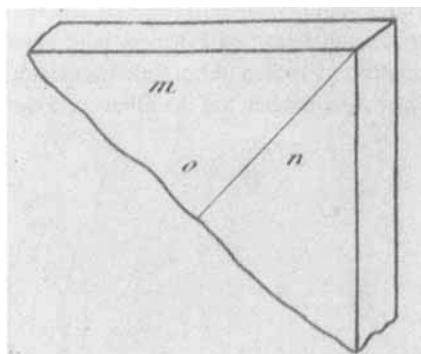


Abb. 3. Brewsters erste Darstellung eines optisch anomalen Kristalls (1815); legte man ihn auf einen Calcitkristall mit blauer Interferenzfarbe, so erschienen die Sektoren *m* und *n* an den Ecken des Flußspatkristalls rot bzw. grün [29].

fekte niedriger Ordnung eines Flußspatkristalls besser beobachten zu können, legte er ihn, zur Ergänzung der Doppelbrechung, auf ein Calciumsulfat-Plättchen, das, alleine zwischen gekreuzten Calcitpolarisatoren betrachtet, „a brilliant blue colour of the second order on Newton's scale“ zeigte. Er war überrascht, als er beobachtete, daß „when the cube of fluor-spar remained stationary, there was one portion of it at *m*, which made the blue colour [des CaSO_4] red ... while another portion, at *n*, made the blue colour green“.

In diesem ersten Bericht über eine optische Anomalie war der kubische Kristall nicht nur doppelbrechend, er war nicht einmal homogen, sondern vielmehr in Sektoren wie die des Peroxidkristalls (Abb. 2) aufgeteilt. Brewster vermutete, daß die Anomalie während des Kristallwachstums entstanden war: „If the laws which regulate the crystallisation of these minerals had been allowed an undisturbed operation, it is probable that the crystals would have had a perfect cube or

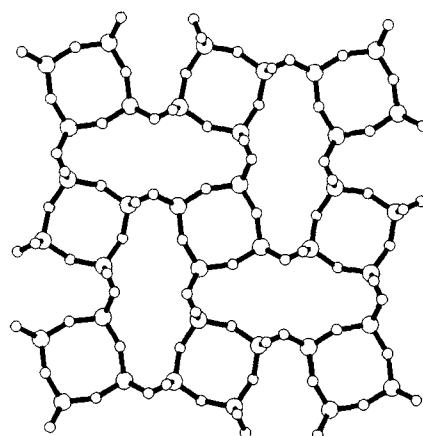


Abb. 4. Schicht aus kovalent gebundenen Silicateinheiten in Apophyllit bei Betrachtung in [001]-Richtung. Die axialen Sauerstoffatome der Ringe im Zentrum und an den Ecken der Abbildung sind vom Betrachter weggerichtet, die der übrigen vier Ringe zeigen in Richtung des Betrachters.

bilden so einen Ring um die senkrecht auf der Schicht stehende vierzählige Drehachse, daß sich alle vier „axialen“ Sauerstoffatome auf derselben Seite der Schicht befinden.

[*] Kochsalz, Calciumfluorosilicat, Diamant, Alaun.

[**] Eckige Klammern in Originalzitaten kennzeichnen Einfügungen des Autors.

Die axialen Sauerstoffatome der benachbarten Ringe befinden sich auf der anderen Seite der Schicht.

Benachbarte Schichten sind zueinander spiegelsymmetrisch (Abb. 5). Zwischen den Silicatringen, deren axiale Bindungen auf das Spiegelbild zeigen, befindet sich ein leicht abgeflachter Würfel aus negativ geladenen Sauerstoffatomen; die Silicatringe, deren axiale Sauerstoffatome von diesem Spiegelbild weggerichtet sind, umschließen einen angehert kugelförmigen Hohlraum mit einem Durchmesser von 8.5 Å. In diesem Hohlraum befindet sich ein Kalium-

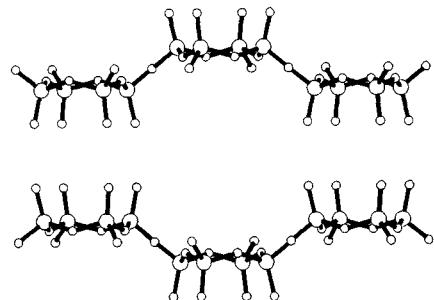


Abb. 5. Benachbarte, zueinander spiegelsymmetrische Silcatschichten in Apophyllit, betrachtet in [100]-Richtung.

Ion, das von acht Wassermolekülen solvatisiert ist; jeder Würfel aus negativen Sauerstoffatomen enthält vier quadratisch angeordnete Calcium-Ionen, die ein Fluorid-Ion umgeben (Abb. 6). Die Kalium-, Calcium- und Fluorid-Ionen liegen sämtlich in der Spiegelebene zwischen den Silicatschichten.

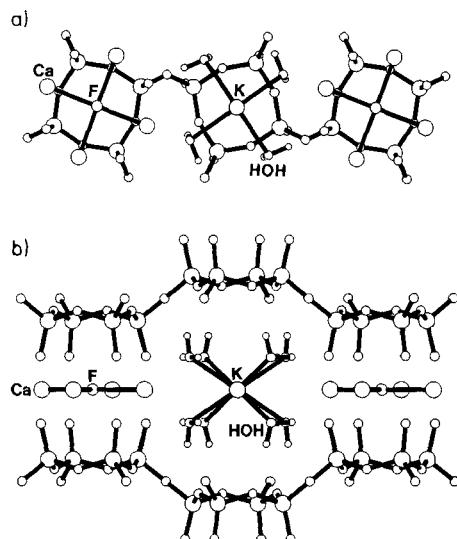


Abb. 6. a) Aufsicht in [001]-Richtung, b) Seitenansicht in [100]-Richtung von Silcatschichten in Apophyllit und den dazwischen eingesetzten Wassermolekülen sowie Kalium-, Calcium- und Fluorid-Ionen.

Beim Wachstum eines Apophyllitkristalls können Fremdstoffe aus dem umgebenden hydrothermalen Medium ins Gitter eingebaut werden. Mögliche Substitutionen sind OH^- für F^- (Hydroxyapophyllit), Na^+ für K^+ (Natroapophyllit), Mg^{2+} für Ca^{2+} und Al^{3+} für Si^{4+} [43]. Die Substitution von F^- oder K^+ stört die lokale vierzählige Symmetrie

nicht, da sich diese Ionen auf vierzähligen Drehachsen befinden^[44]. Die Substitution von Ca^{2+} oder Si^{4+} hingegen bricht die lokale Symmetrie. Wird beim Wachstum eines Kristallsektors die Substitution an einigen der „symmetrieverknüpften“ Si- (oder Ca-)Gitterplzen aus irgendeinem Grund gehemmt, so verschwindet die vierzählige Achse, und dieser Wachstumssektor wird zweiachsig und optisch anomalous.

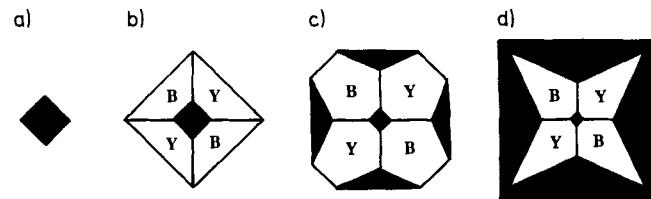


Abb. 7. Idealisierte Muster dünner Schnitte eines Apophyllitkristalls (siehe Abb. 8), die schrittweise durch Spaltungen senkrecht zu dessen vierzähliger Drehachse erhalten wurden, bei Betrachtung durch einen Rot-Filter. Einachsige Sektoren erscheinen rot (hier schwarz gezeichnet), zweiachsige Sektoren blau (B) oder gelb (Y). Für detaillierte Erläuterungen siehe den Text.

Die idealisierten Muster dünner Schnitte in Abbildung 7, die durch Spaltung senkrecht zur vierzähligen Achse optisch anomaler Apophyllitkristalle entstanden sind, können über das in Abbildung 8 dargestellte Wachstum des Kristalls verstanden werden. Der Kristall zeigt drei Formen, oder auch Sätze, symmetrieverknüpfter Flächen (Abb. 8a): zwei kleine quadratische {001} oder Basisflächen auf der Ober- und der

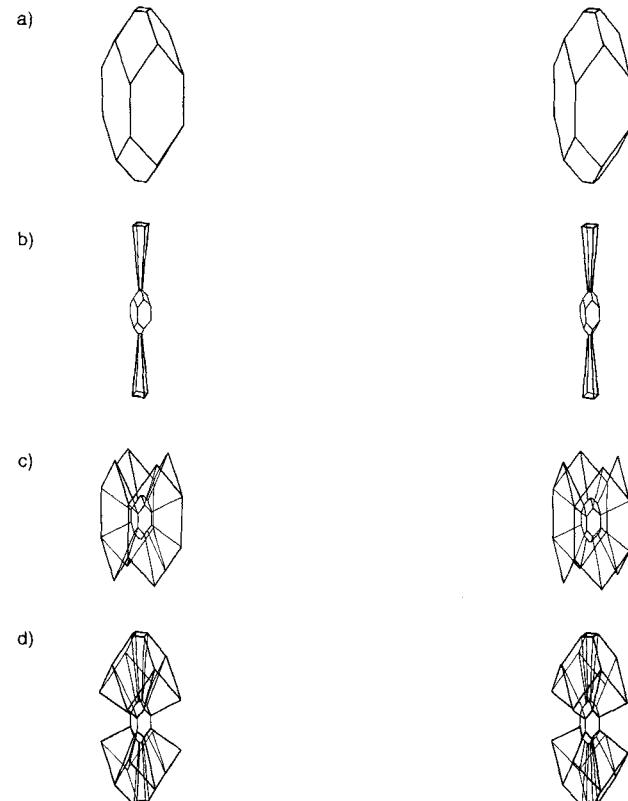


Abb. 8. Stereobilder eines typischen optisch anomalen Apophyllitkristalls. a) Die drei Sätze symmetrieverknüpfter Flächen: zwei Basisflächen, vier prismatische Flächen, acht pyramidale Flächen. b)–d) Der kleinere Kristall, aus dem der Kristall in a) entstanden ist, sowie die drei am Wachstum beteiligten Sektorenklassen. b) Basissektoren, c) prismatische Sektoren, d) pyramidale Sektoren.

Unterseite, vier sechseckige {110} oder *prismatische* Flächen in der Mitte und acht fünfeckige {101} oder *pyramidalen* Flächen zwischen den prismatischen und den Basisflächen. Unter jeder dieser Flächen befindet sich ein Kristallsektor, der durch Ablagerung von Material auf die jeweilige Vorgängerfläche entstanden ist. Die Abbildungen 8 b–d zeigen den kleineren Kristall, aus dem der Kristall in Abbildung 8a hervorragt, sowie die drei am Wachstum beteiligten Sektorenklassen (Abb. 8b: Basissektoren; Abb. 8c: prismatische Sektoren; Abb. 8d: pyramidale Sektoren). Bei der Angabe der Farben in Abbildung 7 haben wir angenommen, daß Fremdstoffe auf die Basis- und die prismatischen Flächen nicht so selektiv abgelagert werden, daß die vierzählige Symmetrie bricht. Dagegen sollen die auf eine pyramidale Fläche abgelagerten Fremdstoffe so angeordnet werden, daß der entstehende Sektor zweiachsig wird, wobei die Achsen relativ zur jeweiligen Wachstumsfläche orientiert sind. Bei der Betrachtung durch ein Polarisationsmikroskop mit einem Gipsplättchen „Rot 1. Ordnung“ (im folgenden kürzer als Rot-Filter bezeichnet) erscheint Material aus den einachsigen Basis- und prismatischen Sektoren rot (Abb. 8b,c), das aus den zweiachsigen pyramidalen Sektoren (Abb. 8d) hingegen entweder gelb oder blau.

Der Schnitt in Abbildung 7a stammt aus der obersten Spitze des Kristalls von Abbildung 8a und enthält nur Material aus dem einachsigen Basissektor. Der Schnitt in Abbildung 7b stammt aus einem etwas zentraleren Bereich des Kristalls, so daß hier ein etwas kleineres Quadrat aus dem Basissektor von trapezförmigen Vierecken aus den vier benachbarten, zweiachsigen pyramidalen Sektoren umgeben ist. Der achteckige Schnitt (Abb. 7c) stammt aus einer noch zentraleren Zone und durchschneidet daher sowohl pyramidale als auch prismatische Flächen. Das kleine Quadrat im Zentrum ist somit von Sechsecken aus pyramidalen Sektoren umgeben, und die horizontalen und vertikalen Randzonen enthalten Dreiecke aus einachsigen prismatischen Sektoren. Werden nur prismatische Flächen durchschnitten (Abb. 7d), bestehen die Randgebiete ausnahmslos aus Material aus einachsigen prismatischen Sektoren. Im Zentrum befindet sich ein kleines Quadrat aus dem einachsigen Basissektor, das von Teilen aus vier zweiachsigen pyramidalen Sektoren umgeben ist.

2.3.2.2. Brewster und der Apophyllit

Sir David Brewster (Abb. 9), an dessen Namen im Begriff Brewster-Winkel erinnert wird, leistete viele Beiträge zur Forschung auf den Gebieten Mineralogie, Kristallographie und physikalische Optik^[45]. Er erfand nicht nur das Linsen-



Abb. 9. David Brewster (1781–1868) [45], ein Pionier auf dem Gebiet der Optik, beobachtete als erster die anomale Doppelbrechung in Kristallen und stellte scharfsinnige Vermutungen über ihre Ursache an.

stereoskop und das Kaleidoskop, sondern schlug auch als erster den Einsatz der Spektroskopie in der chemischen Analyse vor: Nachdem er beobachtet hatte, daß aus Sonnenlicht beim Durchdringen von gasförmigem NO₂ bestimmte Spektrallinien verschwinden, berichtete er über „a general principle of chemical analysis in which simple and compound bodies might be characterized by their action on definite parts of the spectrum“^[46].

Brewster, der so viele grundlegende wissenschaftliche Beiträge geleistet hat, unterstrich die Bedeutung, die er selbst seinen Arbeiten über die optischen Anomalien von Apophyllit beimaß, auf verblüffende, wenn auch indirekte Weise. Da er bis zu seinem 56. Lebensjahr keine akademische Stellung innehatte, war er gezwungen, den Lebensunterhalt für seine

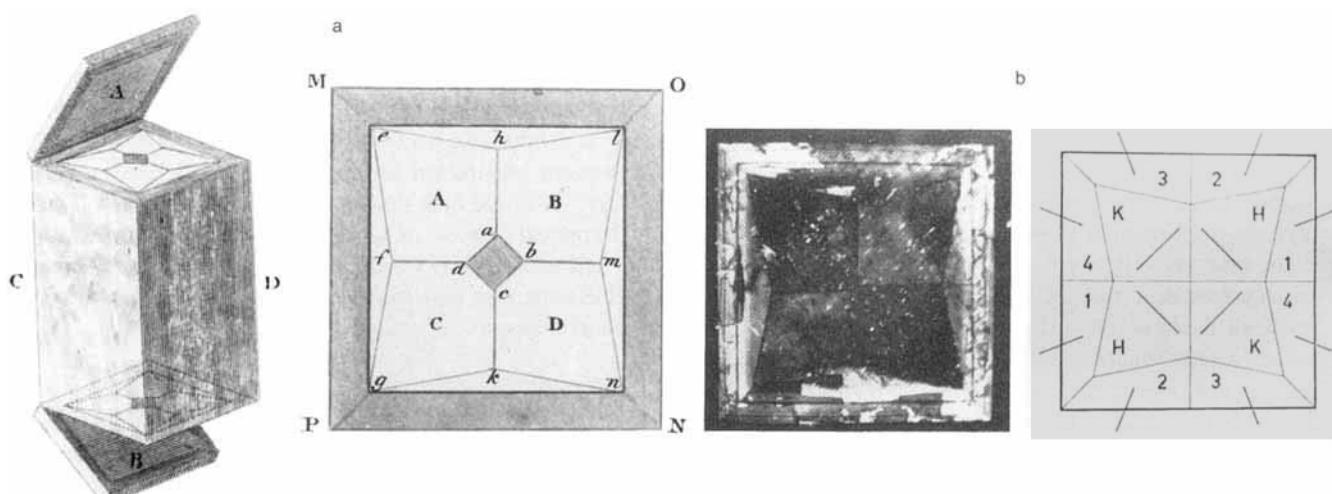


Abb. 10. a) Die Zeichnungen von Brewster zeigen links, woher der untersuchte dünne Schnitt stammt und rechts eine Projektion dieses Schnitts mit neun optisch unterscheidbaren „Mosaiksteinen“ [48]. b) Mikraufnahme und schematische Darstellung eines ähnlichen Apophyllit-Schnittes aus einer Arbeit von Sahama aus dem Jahre 1965. Er führte die optischen Inhomogenitäten auf „Zwillingsbildung mit gegenseitiger Durchdringung“ zurück [155].

Familie als Herausgeber und als Autor voluminöser Schriften zu sichern. Im Jahre 1819 startete er mit der Gründung des *Edinburgh Philosophical Journal* ein neues Unternehmen. Als ersten Beitrag für diese Zeitschrift wählte er seinen eigenen Aufsatz *On a New Optical and Mineralogical structure exhibited in certain specimens of Apophyllite and other minerals*^[47].

Bei der Untersuchung von Scheibchen, die aus einem Apophyllitkristall senkrecht zur vierzähligen Achse eines tetragonalen Prismas geschnitten worden waren, beobachtete Brewster Muster, die einem Mosaikfußboden ähnelten, d.h. der vermeintlich einachsige Kristall bestand tatsächlich aus diskreten zweiachsigem Plättchen (Abb. 10 a). „The interior conformation of Apophyllite“, so mutmaßte er, „presents us with the new fact in crystallography, that a regular crystalline form arises from the union of smaller crystals whose homologous sides are not parallel to each other... The tessellated structure which is possessed by [these crystals] is a property so singular and so distinctive, that I would propose to mark it by the name of *Tesselite*“.

1821 veröffentlichte Brewster einen detaillierteren Bericht mit dem Titel *Account of a Remarkable Structure in Apophyllite, with Observations on the Optical Peculiarities of that Mineral*^[48], in dem er sogar handkolorierte Bildtafeln verwendete, um die Sektorenbildung zu illustrieren. Er beschrieb neue Proben anomalen Apophyllits und zog bemerkenswert weitsichtige Schlüsse über das Wachstum dieser ungewöhnlichen Objekte. Es schien ihm, als müßte Kristallwachstum durch die geordnete Aggregation winziger identischer Teilchen einen Körper hervorbringen, „homogeneous throughout, possessing the same mechanical and physical properties in all parallel directions... The tessellated Apophyllite, however, could not have been formed by this process. It resembles more a work of art, in which the artist has varied, not only the materials, but the laws of their combination... The boundaries of these corresponding, though distant zones, are marked with the greatest precision, and all their parts as nicely adjusted, as if some skilful workman had selected the materials, measured the spaces they were to occupy, and, finally, combined them into the finest specimen of natural Mosaic“. Im folgenden betonte er, daß gewöhnliche Kristallzwillinge „... and those compound groups which arise from the mutual penetration of crystals, are merely accidental deviations from particular laws, which govern the crystallizations in which they occur... The compound structure of the Apophyllite, however, cannot be referred to these capricious formations. It is itself the result of a general law, to which there are no exceptions, and when more deeply studied, and better understood, it must ultimately lead to the introduction of some new principle of organisation, of which crystallographers have at present no conception“.

Brewster lag mit seiner Annahme, daß Tesselit konzentrisch gebaut sein muß, beinahe richtig: zuerst ein einachsiger Kern, dann, um diesen herum, zweiachsig Plättchen und schließlich eine einachsige Randzone. Er war jedoch nicht in der Lage, das neue Ordnungsprinzip zu formulieren, das diese Abfolge hätte erklären können.

2.3.3. Berzelius' chemische Analyse

Da denkbar war, daß Tesselit und die anderen Apophyllite chemisch verschieden waren, wandte sich Brewster an Jöns

Jakob Berzelius (1779–1848) mit der Bitte, die chemischen Zusammensetzungen zu vergleichen. Berzelius war nicht nur Europas führender analytischer Chemiker, er war auch der erste Wissenschaftler, der eine chemische Klassifizierung der Minerale vorschlug^[49]. Er erkannte die Anionen der Kieselsäure als negativ geladenen Bestandteil von Mineralen und konnte die Silicate, darunter auch Apophyllit, als diejenigen Minerale klassifizieren, die diese Anionen enthalten^[50]. 1822 berichtete Berzelius, daß die Analysen der anomalen und der normalen Apophyllite bei jedem Bestandteil auf 0.3 % genau übereinstimmten (Abb. 11) und fügte hinzu^[51]: „Differences of this kind, however great be the influence which they exercise upon light, can never constitute differences of species in mineralogy, differences which can only be founded on a real diversity of composition“.

4 M. Berzelius on the Chemical Composition of			
By reducing the Fluo-silicate of Lime into its elements, we obtain			
	Tesselite.	Apophyllite of Uto.	Old Method.
Silex,	- -	52.38	52.90
Lime,	- -	24.98	25.21
Potash,	- -	5.27	5.27
Fluoric Acid,	-	0.64	0.82
Water,	- -	16.20	16.20
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99.47	99.13	99.38

Abb. 11. Die in Brewsters Zeitschrift veröffentlichten Ergebnisse der Analysen, mit denen Berzelius bewies, daß Tesselit und Apophyllit chemisch identisch sind [51].

Daraufhin erwiderte Brewster scharf^[52]: „Of the three methods of analysis, we conceive the crystallographic method [Bestimmen der Kristallmaße] to be the least perfect; the chemical method next to it; and the optical method decidedly superior to both... When the chemist determines that two bodies have the same ingredients, he is ignorant of the manner in which these ingredients are combined. If the analysis of a quadruped and a bird indicated the same elements, he could not discover that these elements formed hair and horn in the one, while in the other they displayed themselves in the finest plumage. The chemist, indeed must fail in detecting structures, because he commences his process by destroying them“.

Brewster kritisierte also schon lange, bevor die Chemiker von Strukturen zu sprechen begannen, die Vernachlässigung möglicher Isomeren durch den Analytiker. Es dauerte weitere acht Jahre, bis Berzelius den Begriff „Isomer“ prägte^[53]. Brewster bestand auf der Einmaligkeit des Tesselits und fuhr fort: „It would be a strange abridgment of the privileges of the optical observer, if he were not permitted to designate by a new name a body which possesses one of the most remarkable structures that has ever come under the notice of the mineralogist“.

2.3.4. Biot's erste Interpretation

Die Arbeiten von Brewster über optische Anomalien blieben weitgehend unbeachtet^[54]. Die einzigen zeitgenössischen Kommentare zu seinen Beobachtungen kamen von den beiden anderen Autoritäten auf dem Gebiet der Kristalloptik, J. F. W. Herschel (1792–1871)^[55] und J.-B. Biot



Abb. 12. Jean-Baptiste Biot (1774–1862) machte in seinem Werk *Mémoire sur la polarisation lamellaire* (1841) erstmals den Versuch einer umfassenden Erklärung der optischen Anomalien von Kristallen [59,61]. Diese Theorie der lamellaren Polarisation war populär, aber nicht erfolgreich.

(Abb. 12), einem führenden französischen Physiker und Kristallographen, an dessen Namen mit dem Biot- und dem Biot-Savart-Gesetz des Elektromagnetismus erinnert wird.

Biot und Brewster waren gewissermaßen Rivalen. Sie besuchten sich und tauschten Briefe aus, in ihren Schriften erwähnen sie den anderen stets auf höchst respektvolle Weise; sie versuchten auch zusammenzuarbeiten, doch schienen ihre Persönlichkeiten grundsätzlich unvereinbar zu sein. Für diese Vertreter zweier Nationen, die sich kurz zuvor noch im Krieg gegenüber gestanden hatten, gab es eine ganze Reihe von Themen, derentwegen sie sich in die Haare bekamen, darunter auch der Geisteszustand von Isaac Newton^[56]. Biot interessierte sich sehr für Brewsters neue Klasse doppelbrechender Kristalle. Er führte die optischen Anomalien, die Brewster „zufällig“ beobachtet hatte, auf Spannungen zurück, die durch schnelles Abkühlen oder durch Verdampfen während des Kristallwachstums entstanden seien^[57]. Um seine These zu erklären, zitierte Biot Brewsters eigene Beobachtung, daß Druck ein analoges Doppelbrechungsverhalten in Tiergelatine und Glas hervorrufen kann (Abb. 13).

Brewster war darüber entrüstet, daß man die Früchte seiner systematischen Untersuchungen als „zufällig“ bezeichnete.

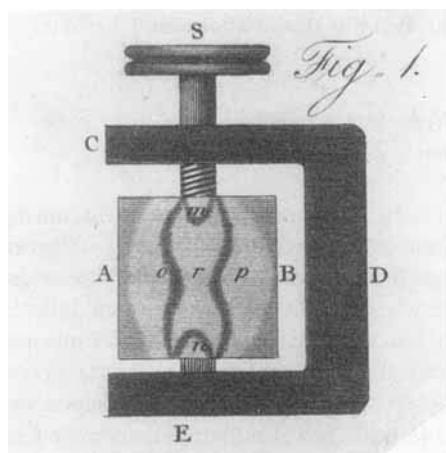


Abb. 13. Ein durch äußeren Druck doppelbrechend gewordenes Stück Glas (Brewster, 1815) [81 b]. Die Buchstaben kennzeichnen fortschreitende Farbänderungen zwischen den Druckpunkten m und n. A, B = weiß; o, p = gelb; r = Interferenzfarbe höherer Ordnung.

net hatte, und antwortete^[36]: „Had M. Biot repeated the experiments to which he alludes... and compared the results with those produced by heat and rapid evaporation, he would have instantly seen that the two classes of phenomena are essentially distinct, and could not possibly have the same origin“.

Brewster widersprach aus zwei Gründen: Zum einen war die Doppelbrechung zu stark, als daß sie durch physikalisch sinnvolle Spannungen hervorgerufen worden sein konnte, zum anderen waren die Sektorengrenzen zu regelmäßig. Seiner Ansicht nach mußte ein höheres Gesetz am Werk gewesen sein. Lange Zeit später schrieb Brewster, daß er Biot in einer persönlichen Aussprache überzeugt hätte, daß das Phänomen nicht auf extremen äußeren Bedingungen beruhe^[58b].

2.4. Die Hypothesen der Zwillingsbildung

2.4.1. Biots lamellare Polarisation

Biot führte umfassende Untersuchungen über optische Anomalien durch, die 1842^[59] in einem, wie Brewster es ausdrückte, „elaborate Memoir peculiarly marked by the genius and sagacity of that distinguished philosopher“ ihren Höhepunkt hatten. Biot stellte seine Theorie der „polarisation lamellaire“ in drei Vorlesungen der Akademie der Wissenschaften in Paris vor^[61]. Eigentlich war die lamellare Polarisation jedoch überhaupt keine Theorie, sondern eher der Ansatz einer Analogie. Wenn ein Stapel aus Glasplättchen das transmittierte Licht durch wiederholte Brechung linear zu polarisieren vermag, dann, so Biot, dürfte es nicht überraschen, wenn ein Stapel aus Kristall-Lamellen elliptische Polarisation hervorrief. So könnte ein Satz von Lamellen im Gegensatz zu den Einzelschichten Doppelbrechung aufweisen. Die Unterscheidung zwischen den Beiträgen elementarer molekularer Teilchen und denen der makroskopischen Kristallstruktur waren ein Kernpunkt von Biots Theorie.

Die leichte Spaltbarkeit machte Apophyllit zu einem natürlichen Kandidaten für Biots Analyse. Er schrieb: „... aucun corps jusqu'ici connu ne s'est montré plus désespérant pour les cristallographes, ni plus riche en effects optiques pour les physiciens... Sans cette analyse intime et complète, le minéralogiste qui s'arrête aux formes ne connaît pas plus un cristal d'apophyllite, qu'on ne connaît une lettre par son enveloppe, un livre par sa couverture, un écrin par l'étui où il est renfermé... Tous les phénomènes optiques opérés par les diverses variétés de cristaux d'apophyllite résultent de la simultanéité des actions moléculaires et non moléculaires... Les premiers dépendant de leur axe double réfraction unique... et les autres de l'existence de systèmes lamellaires...“^[*].

[*] ...keine bisher bekannte Substanz hat die Kristallographen mehr verärgert, keine zeigte vielfältigere optische Effekte für die Physiker... Ohne solch eine genaue und vollständige Analyse kann ein Mineraloge, der nicht mehr als die Formen studiert, einen Apophyllitkristall genausowenig verstehen, wie er einen Brief durch das Studium seines Umschlages, ein Buch durch das seines Einbandes oder Schmuck durch Untersuchung der Schatulle, die ihn enthält, verstehen kann... Alle optischen Phänomene entstehen durch die Gleichzeitigkeit von molekularen und nichtmolekularen Effekten... Erstere haben ihre Ursache in der Existenz einer Doppelbrechungssachse, ...letztere in der Existenz lamellarer Systeme...

Aufgrund der optischen Komplexität einiger Tesselitproben begann Biot, komplizierte Systeme hypothetischer Lamellen als Erklärung heranzuziehen, zuerst bei Apophyllit, später auch bei anomalen Kristallen anderer Minerale, die keine sonstigen Anzeichen für Schichtung aufwiesen. Er meinte, durch dieses Phänomen ein neues Werkzeug zur Strukturaufklärung in der Hand zu haben^[62]: „Cette manière simple de pénétrer dans l'intime structure du cristal total, décèle une infinité d'accidents de pénétration que l'on ne soupçonnerait jamais par le seul aspect des faces externes“^[*].

Biot beobachtete, daß ammoniakhaltige Alaunkristalle anomal sind, und schloß ausgehend von seiner Theorie, daß sie geschichtet sein müßten. Brewster widersprach dieser Interpretation, da Alaun, der frei von Ammoniak ist, optisch normal ist, die beiden Alaune aber die gleiche Struktur aufweisen müßten. Deshalb müsse die Doppelbrechung, so argumentierte Brewster, eine inhärente Eigenschaft des Ammoniaks und nicht der lamellaren Kristallstruktur sein^[63]. Brewster behauptete, daß Biots lamellare Strukturen, trotz dessen Genialität, „are scarcely to be reconciled with the principles of crystallography“^[64].

In den zwanziger Jahren des 19. Jahrhunderts hatte sich weder Brewster noch Biot der Wellentheorie des Lichts anschlossen^[65b]. Bevor diese allgemein anerkannt war, erklärte man eine Reihe von Phänomenen unter Zuhilfenahme neuer Arten von Polarisation^[25]. Mittlerweile längst aufgegebene Vorstellungen wie *chromatische Polarisation*, *wechselweise Polarisation* und *proportionale Polarisation* fanden im frühen 19. Jahrhundert immer weitere Verbreitung. Die *mobile Polarisation*, die auf ausgeklügelten Drehungen und Windungen der „luminous molecules“ bei ihrem Weg durch den Kristall beruhen sollte, war eine weitere von Biots bizarren Erfundenen^[28, 66]. Auch die lamellare Polarisation war ein solches ad-hoc-Konzept, und Biot versuchte erst gar nicht, der Analogie mit einer durch einen Stapel von Glasplättchen hervorgerufenen Polarisation eine theoretische Grundlage zu geben^[67]: „je n'ai pas cru devoir taire ces analogies, si éloignées qu'elles pussent être... j'ai pensé qu'il n'était pas inutile d'indiquer les connexions... afin de les présenter aux théoriciens qui auraient l'habileté de les rendre plus intimes, si elles peuvent le devenir“^[**].

Kein Theoretiker war dieser Aufgabe gewachsen. Doch zumindest zogen Biots Ruf und Autorität die Aufmerksamkeit vieler Kristallographen auf das Problem der optisch anomalen Kristalle. 1846 führte ein führender deutscher Kristallograph, Eilhard Mitscherlich (1794–1863), die optische Anomalie von Natriumchlorat auf die lamellare Polarisation zurück und übermittelte Biot die Ergebnisse seiner Beobachtungen, der dann der französischen Akademie der Wissenschaften darüber berichtete^[68]. Im Jahre 1848, dem Jahr der Revolutionen, in dem der junge Louis Pasteur (1822–1895) in Biots Laboratorium am Collège de France die Trennung racemischer Salze in ihre Enantiomere zeigen konnte, berichtete er auch über die Zwillingsbildung von Sektoren in

Kaliumsulfatkristallen^[69]. M. L. Frankenheim (1801–1869) aus Breslau, ein unabhängiger Begründer der Theorie der Punktgitter^[70], übernahm ebenfalls eine Version von Biots Theorie^[71].

2.4.2. Mikroskopische und makroskopische Ansätze

Während der folgenden dreißig Jahre tauchte der Begriff der lamellaren Polarisation meist im Zusammenhang mit Erklärungsversuchen für optische Anomalien auf. Die meisten Vorschläge lassen sich zwei Gruppen zuordnen: den *Spannungstheorien* und den *Zwillingstheorien*, von denen jede auf gewisse Weise mit Biots Denksatz verknüpft war^[72].

Die Spannungstheorien ähnelten Biots Theorie darin, daß sie die Doppelbrechung auf eine makroskopische physikalische und nicht auf eine molekulare Ursache zurückführten; sie nahmen jedoch an, daß die Ursache in anisotropen mechanischen Spannungen in einem kompakten und gleichmäßigen Festkörper und nicht in lamellaren Diskontinuitäten zu suchen sei. Beispielsweise vertrat Marbach in seiner 1855 in Breslau veröffentlichten Habilitationsschrift die Ansicht, daß die optischen Anomalien eines Kristalls, unabhängig von seinem lamellaren Aufbau, von Spannungen hervorgerufen würden, ähnlich denen in unter Spannung stehendem Glas^[73]. Eine Kombination beider Aspekte war der Vorschlag von Wertheim 1852, daß Kristalle ohne lamellare Polarisation diese Eigenschaft annehmen könnten, wenn sie durch Druck irreversibel in Schichten getrennt würden^[74].

Die Zwillingstheorien ähnelten der Theorie der lamellaren Polarisation in der Annahme, daß anomale Kristalle aus vielen Domänen aufgebaut seien, sie führten jedoch, im Gegensatz zu Biots Theorie, die Doppelbrechung auf eine Symmetriereduktion auf molekularer Ebene innerhalb jeder Domäne zurück. Die erfolgreichste dieser Hypothesen, Mallards Theorie der Bildung von Netzwerkzwillingen, wird in Abschnitt 2.4.3 noch ausführlicher diskutiert werden.

In dem Vierteljahrhundert nach Biots Hypothese wurden optische Anomalien bald auf Zwillingsbildung, bald auf Spannungen zurückgeführt. In den Jahren nach dem Deutsch-Französischen Krieg wurden diese Ansichten immer mehr zu Doktrinen mit stark nationalem Charakter.

2.4.3. Mallards Hypothese der Bildung von Netzwerkzwillingen

Kein Forscher des 19. Jahrhunderts tat wohl mehr, um die mikroskopische Sicht der inneren Struktur von Kristallen zu fördern, als Auguste Bravais (1811–1863). Seine Theorie der Punktgitter zeigte, wie Kristalle mit verschiedenen äußeren Formen aus wiederholt translatierten elementaren Einheiten aufgebaut sein können^[76]. Diese Arbeit inspirierte Ernest Mallard (1833–1894)^[75], Professor an der École supérieure des Mines (Abb. 14), bei seinen Bemühungen, anomale Kristalle zu verstehen.

Mallard wurde mit der Veröffentlichung einer umfassenden, hauptsächlich auf der Existenz von Bravais-Gittern beruhenden Theorie^[77] in den *Annales des Mines* Fürsprecher

[*] Diese einfache Methode, in die innerste Struktur eines vollständigen Kristalls vorzudringen, enthüllt eine unendliche Anzahl zufälliger Durchdringungen, die man nur bei Betrachtung der äußeren Kristallflächen nie vermuten würde.

[**] ...ich habe es nicht für angebracht gehalten, diese Analogien, wie weit hergeholt sie auch immer sein mögen, zu verschweigen..., vielmehr schien es mir sinnvoll, auf sie hinzuweisen ..., um sie so Theoretikern vorzustellen, die das Geschick haben, sie, wenn es möglich ist, zu vereinen.



Abb. 14. Ernest Mallard (1833–1894) war mit seiner 1876 erschienenen Abhandlung über anomale Doppelbrechung ein Verfechter eines Zwillingsbildungsmodells [77]. Da es auf der Existenz hypothetischer Kristall-Lamellen beruhte, könnte man es als Nachfolger von Biots Theorie der lamellaren Polarisierung betrachten.

der französischen Betrachtungsweise optischer Anomalien. Er verwarf zunächst die Theorie der lamellaren Polarisation, da sie auf einer schwachen Analogie und hypothetischen Rissen im Kristall beruhte^[78], und präsentierte dann eine Theorie, die auf einer anderen Art von Domänenstruktur begründet war.

Mallard nahm an, daß optische Anomalien und eine Anzahl weiterer Eigentümlichkeiten auf Isomorphie beruhten. Weisen zwei verschiedene unsymmetrische „molekulare“ Kristallbausteine zufällig die gleichen Zelldimensionen auf, so ist es möglich, daß sie gemeinsam ein einziges Gitter aufbauen. Ähnliches gilt für den Fall, daß ein einziger unsymmetrischer „molekularer“ Kristallbaustein etwa die gleichen Abmessungen wie eine symmetrische Zelle hat. Verschieden orientierte zweiaxige Domänen lassen sich dann in einer Zwillingsstruktur anordnen, die eine höhere Symmetrie vortäuscht. Nach Ansicht Mallards können symmetrische Kristalle durch die gegenseitige Durchdringung von isomorphen Raumgittern mit nur geringer oder gar keiner Symmetrie entstehen. Er wandte seine Analysenmethode auf einige Dutzend Minerale mit kubischen, hexagonalen und tetragonalen Morphologien an.

Eines dieser Minerale war Apophyllit. Mehr als ein halbes Jahrhundert nachdem Brewster erstmals darüber berichtet hatte, schrieb Mallard^[79]: „L’apophyllite est une des substances dont les propriétés optiques ont le plus excité l’étonnement. Signalées pour la première fois par Brewster, qui a particulièrement examiné les surprenantes figures... à la lumière polarisée parallèle... ces anomalies optiques n’ont reçu encore aucune explication satisfaisante“[*].

Anschließend äußerte er die Vermutung, daß Brewsters Tessellit einfach ein aus zweiaxisigen Sektoren zusammengesetzter Zwillingskristall sei. Er erklärte die einachsigen Regionen von Apophyllit über die zufällige Kompensation von Doppelbrechung zwischen geschichteten submikroskopischen

Lamellen unterschiedlicher Orientierung. Wäre Brewster noch am Leben gewesen, hätte er sicherlich eingewendet, daß diese „Erklärung“ das grundsätzliche Problem umging: Welche Art von Naturgesetz legt das wunderschöne Zwillingsmuster fest? Die moderne Interpretation erklärt das Muster über die Orientierung der Kristallflächen, aus denen die verschiedenen Sektoren gewachsen sind, und tatsächlich bemerkte schon Mallard, daß unterschiedlich orientierte Sektoren in Granat mit den äußeren Wachstumsflächen in Beziehung stehen. Er konnte jedoch keine Erklärung für den Orientierungsmechanismus liefern, und kein Teil seiner Theorie hat heute noch Bestand.

2.5. Spannungshypothesen

2.5.1. Äußere Spannungen

Brewster hatte bereits 1814 gezeigt, daß optisch isotrope Körper wie Glas und Gelatine doppelbrechend werden, wenn man sie, z. B. durch ungleichmäßiges Erhitzen^[80] oder Komprimieren^[81], anisotropen Spannungen aussetzt. Mehrere Forscher nahmen an, daß Spannungen die Ursache anomaler Doppelbrechung in regelmäßig geformten Kristallen sein müßten. Beispielsweise schlug Reusch 1867 vor, daß beim Ablagerungsprozeß auf der Oberfläche eines wachsenden Kristalls ein Zwischenzustand auftreten sollte, der einem Kolloid insofern ähnlich sei, als er sich beim Verfestigen kontrahiere. Diese Spannungen aus den Kristallrandzonen könnten die Ursache der Doppelbrechung sein^[82].

Von 1880 an dominierten in Deutschland die Spannungshypothesen. Ihre Hauptverfechter waren Friedrich Klocke (1847–1884) und Carl Klein (1842–1907) (Abb. 15)^[83], Professoren für Mineralogie an den Universitäten von Marburg bzw. Göttingen, gemeinsam mit ihren Studenten. Klocke schloß sich den Interpretationen von Marbach und Reusch an^[84] und zeigte den Einfluß anisotroper Kräfte auf die Interferenzmuster einachsiger Kristalle^[85]. Die Spannungshypothese gewann noch erheblich an Glaubwürdigkeit, als Alfredo Ben-Saude, ein Student Kleins, Gelatine in Gußformen, die die Form optisch anomaler Kristalle hat-



[*] Apophyllit ist eine der Substanzen, deren optische Eigenschaften höchstes Erstaunen hervorgerufen haben. Die ersten Hinweise kamen von Brewster, der insbesondere die überraschenden Muster untersuchte, ... die in linear polarisiertem Licht auftreten ... Für diese optischen Anomalien gibt es noch immer keine zufriedenstellende Erklärung.

ten, schnell trocknen ließ (Abb. 16). Teile der getrockneten Gelatine waren doppelbrechend und wiesen Sektoren auf, die denen der entsprechenden Kristallregionen analog waren^[86, 87]. Ben-Saudé nahm an, daß schnelle Kristallisation, wie das rasche Trocknen von Gelatine, Spannungen in der Kristallstruktur hervorruft.

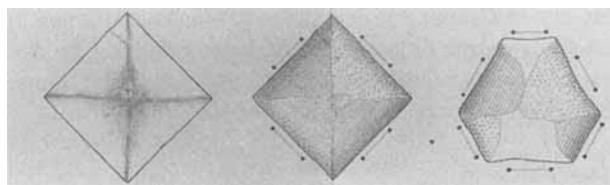


Abb. 16. Diese Schnitte illustrieren die Versuche von Ben-Saudé, anomal doppelbrechende Kristalle mit rasch getrockneter, in Form gegossener Gelatine zu simulieren. Die Hanteln in der mittleren und der rechten Zeichnung geben die Orientierungen der Normalenellipsoide in den verschiedenen Sektoren an, wie man sie mit gekreuzten Polarisatoren und einem Rot-Filter beobachten kann [86].

Klein studierte die Auswirkungen raschen Erhitzen und Abkühlens auf Kristalle, insbesondere an den Eruptivmineralen Boracit und Leucit^[88]. Er verschrieb sich der Theorie, daß Katastrophen in der Geschichte eines Kristalls die Anomalien in vielen Fällen erklären könnten. Als Mitherausgeber der Zeitschrift *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, dem Hauptforum für Forschung über optische Anomalien, vertrat Klein diesen Standpunkt auf wirkungsvolle Weise und blieb weithin als sein wichtigster Befürworter in Erinnerung^[89].

Sowohl Klocke als auch Klein und Kleins Student Friedrich Rinne (1863–1934) untersuchten anomalen Apophyllit und veröffentlichten Arbeiten zu diesem Thema. Wie alle ihre Vorgänger, mit der Ausnahme von Brewster, sahen sie in Apophyllit, was sie zu sehen erwarteten. Klocke^[90] und auch Klein^[91] bemerkten die Beziehung zwischen den Sektoren und den äußeren Flächen. Dieselbe Beziehung wurde in Abschnitt 1.2 herangezogen, um die moderne Sichtweise der Sektorenbildung durch selektiven Einbau von Fremdstoffen in Apophyllit zu stützen, doch Klocke und Klein interpretierten die Beziehung als deutlichen Hinweis auf Spannungen, die senkrecht zu den Wachstumsflächen wirksam sein sollten. Rinne stellte fest, daß drei verschiedene Sektoren am selben Ätzbild beteiligt waren, und zog daraus den Schluß, daß sie nicht durch strukturelle Diskontinuitäten getrennt waren, wie man es vielleicht für die Zwillingsbildung nach Mallard hätte erwarten können^[92].

2.5.2. Innere Spannungen aufgrund von Verunreinigungen

Brewsters frühe Vermutung, daß die Anomalie von Apophyllit durch Änderungen seiner Zusammensetzung hervorgerufen sein könnte, wurde durch die Apophyllitanalyse von Berzelius widerlegt. 1860 erwachte das Interesse an Verunreinigungen von neuem, als Leander Ditscheiner (1839–1903) vorschlug, man könne die optischen Eigenschaften über die Beiträge zweier isomorpher Komponenten in einem Mischkristall in einem großen Bereich regulieren^[93].

1882 ermutigte Klocke seinen Studenten Reinhard Brauns (1861–1931) (Abb. 17), an einem Wettbewerb seiner Univer-

sität teilzunehmen, den dieser mit einer Untersuchung über optisch anomale Kristalle gewann. Brauns setzte diese Arbeiten fort und erklärte schon bald, daß die anomale Doppelbrechung in einigen einfachen Salzen durch Verunreinigungen verursacht sein müsse^[94]. Reine Alaun- und Bariumnitratkristalle sind optisch normal, doch durch Zusatz von Ammoniumalaun bzw. Bleinitrat entstehen optisch anomale Kristalle. Da man von so vielen anomalen Kristallen wußte, daß sie Fremdstoffe enthielten, schlug Brauns vor, daß tatsächlich Spannungen die Ursache der Anomalien seien, daß es sich dabei jedoch um innere Spannungen handle, die durch den Einfluß der Gastspezies auf das für sie falsch dimensionierte Wirtgitter hervorgerufen würden.



Abb. 17. Reinhard Brauns (1861–1931) [112] führte die anomale Doppelbrechung auf innere Spannungen zurück. Seine erfolgreiche Karriere in der Mineralogie begann er als Student in Marburg mit einer Untersuchung über die Rolle von Verunreinigungen bei der anomalen Doppelbrechung.

Klocke starb plötzlich im Sommer 1884 im Alter von 37 Jahren. Brauns setzte die Arbeiten in Marburg alleine fort und entwickelte seine Idee in seiner Dissertation über optische Anomalien 1885^[95] und in seiner Habilitationsschrift mit demselben Thema zwei Jahre später^[96] weiter. Obwohl er sein Hauptaugenmerk auf Spannungen legte, war sein Verständnis der Beziehung zwischen Verunreinigungen und optischen Anomalien, wie er es bis etwa 1890 entwickelt hatte, unserer heutigen Sichtweise doch irgendwie sehr ähnlich^[97].

„Die Spannungen entstehen durch den Eintritt der zwar isomorphen, aber doch chemisch und physikalisch etwas verschiedenen Substanz... Wenn wir uns vorstellen, daß beim Wachsen der Krystalle die Theilchen sich in Ebenen nach bestimmten Richtungen ablagern... so können wir hinzufügen: Die... auftretenden Kräfte ändern in den zu vorhandenen Krystallflächen gehörenden Anwachskegeln das optische Verhalten nach der geometrischen Symmetrie dieser Flächen.“

Heute führen wir, wie schon Ditscheiner, den optischen Effekt direkt auf die Verunreinigung zurück und nicht auf ihren indirekten mechanischen Einfluß auf das Wirtgitter. Ben-Saudé, der zeigte, daß einige Mischkristalle mit regelmäßigen Formen optisch normal sind, favorisierte weiterhin die Hypothese der äußeren Spannungen^[98], doch Brauns

sah sich bald mit einer ernsteren Herausforderung aus Frankreich konfrontiert.

2.5.3. Kritik an der Spannungshypothese

Auch früher schon war Spannung als Ursache von Kristallanomalien in Betracht gezogen und abgelehnt worden, nämlich als Brewster im Jahre 1818 Biots Vermutung zurückwies^[36]. Letztlich stimmte Biot zu und berichtete in seiner Veröffentlichung *Mémoire sur la polarisation lamellaire*^[59], daß ein normaler Kristall, nachdem man ihn zwecks Abbau der hypothetischen Spannungen zerschmettert hatte, auf Licht denselben anomalen Effekt hatte wie im unbeschädigten Zustand.

Mallard veröffentlichte 1886 eine Widerlegung der deutschen Interpretation^[99]. Er wies Kleins Vorstellung, daß Anomalien durch rasches Abkühlen verursacht würden, zurück, da die Grenzen zwischen den einzelnen Sektoren scharf verlaufen und nicht diffus wie in ungetempertem Glas. Weiter behauptete er, daß rasches Abkühlen nur in amorphen Substanzen wie Glas und Gelatine Doppelbrechung hervorrufe. Kurze Zeit später berichtete Brauns, daß man Doppelbrechung durch Abschrecken von Steinsalzkristallen hervorufen kann^[100]. Mallard versuchte Brauns' Hypothese der isomorphen Verunreinigungen zu entkräften, indem er anmerkte, daß viele nachweisliche Einlagerungsmischkristalle nicht optisch anomal seien.

Paul Groth (1843–1927) war atypisch für das Deutschland seiner Zeit, da er Mallards Hypothese zugeneigt war^[101]. Sein Monumentalwerk *Physikalische Krystallographie* zeigt, daß er ein tieferes Verständnis für die thermodynamischen Einflüsse auf die Kristallstruktur hatte als seine Zeitgenossen^[102]. Groth fragte sich, wie innere Spannungen die Ursache für die optischen Anomalien in einfachen, aus Lösung erhaltenen Salzen sein könnten. Er bezweifelte die Relevanz der Gelatine-Experimente für das Studium kristalliner Materialien, da seiner Ansicht nach in jedem Kristall stets das stabilste Kräftegleichgewicht zwischen den einzelnen Partikeln herrschen müßte^[103].

Der Höhepunkt von Mallards Schaffen war sein *Traité de Cristallographie géométrique et physique*^[104]. Die ersten beiden Bände behandelten die geometrischen und physikalischen Aspekte von Kristallen. Der dritte Band über Kristallverbände sollte die optischen Anomalien abhandeln und die umfassendste Antwort auf Mallards Kritiker sein. Obwohl das Manuskript angeblich fertiggestellt gewesen sein soll, wurde es nach dem plötzlichen Tod des Autors nie gefunden^[105].

2.6. Das goldene Zeitalter der optischen Anomalien

2.6.1. Die explosionsartige Entwicklung der Forschung über optische Anomalien

Die Gründung von Groths *Zeitschrift für Krystallographie* im Jahre 1877 markiert den Beginn der Krystallographie als einer eigenständigen und von der Geologie unabhängigen Wissenschaft^[106]. Groth beschäftigte sich mit der Form und den physikalischen Eigenschaften aller kristallinen Materialien, ob sie nun mineralischen, organischen oder syntheti-

schen Ursprungs waren. Die Mineralogical Society of London startete ihr *Mineralogical Magazine* 1876, und das *Bulletin de la Société Minéralogique de France* erschien erstmals 1878, ebenso wie Gustav Tschermaks Wiener *Mineralogische und Petrographische Mittheilungen*. Diese neuen Zeitschriften waren notwendig, um der rasanten Entwicklung der kristallographischen Forschung gerecht zu werden. Mallards umfassende Theorie war neu und umstritten, und die Zeit war reif für eine wohlwollende oder kritische Auseinandersetzung mit seinen Hypothesen. Um das Jahr 1880 stieg die Zahl der Berichte über optische Anomalien und der Spekulationen über ihre Ursache gewaltig an. Abbildung 18 zeigt die Publikationsdaten von 99 wichtigen, zwischen 1815 und 1915 erschienenen Artikeln über optische Anomalien, die 1918 in einer Übersicht von Johannsen Erwähnung fanden^[107]. Aus dem steten Fluß von Publikationen wurde in den achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts ein reißender Strom, der aber bald wieder abnahm und kurz nach der Jahrhundertwende völlig versiegte.

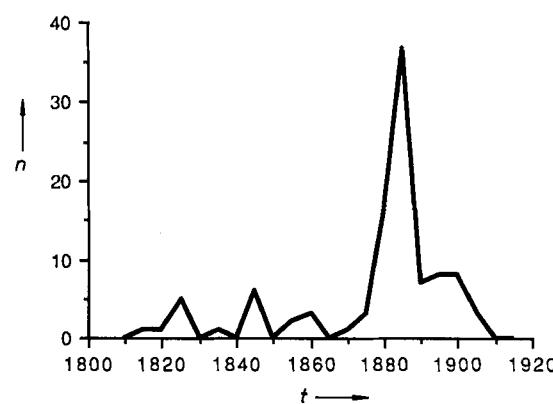


Abb. 18. Anstieg und Abnahme der Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der optisch anomalen Kristalle, basierend auf den 99 in Johannsens Bibliographie angeführten Veröffentlichungen. n = Zahl der Veröffentlichungen, t = Zeit in Jahren.

Die wissenschaftliche Bedeutung der optischen Anomalien vor einhundert Jahren wird durch die Reputation und das Format der wichtigsten auf diesem Gebiet tätigen Forscher unterstrichen. Zwischen 1878 und 1892 waren sechs aktive Teilnehmer an der Debatte auch Präsidenten der Mineralogischen Gesellschaft Frankreichs^[108], und die wichtigsten kristallographischen Journale wurden von deutschen Teilnehmern an dieser wissenschaftlichen Auseinandersetzung herausgegeben: Groth, Klein, Brauns und Tschermak sowie Rosenbusch, der das *Neue Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie* herausbrachte.

2.6.2. Brauns' „Die Optischen Anomalien“

Gegen 1890 war die Frage nach Ursache und Natur der optischen Anomalien so verworren und umstritten geworden, daß auf Betreiben von Ferdinand Zirkel (1838–1912), Professor für Mineralogie in Leipzig^[109], die Fürstlich Jablonowski'sche Gesellschaft zu Leipzig^[110] einen Preis ausschrieb für „eine übersichtliche und kritische Zusammenstellung der auf die ‚optischen Anomalien‘ der Krystalle bezüglichen bisherigen Forschungen, sowie die Ausführung neuer Untersuchungen, welche geeignet sind, die Ursachen jener anomalen Erscheinungen näher zu erläutern“^[111].

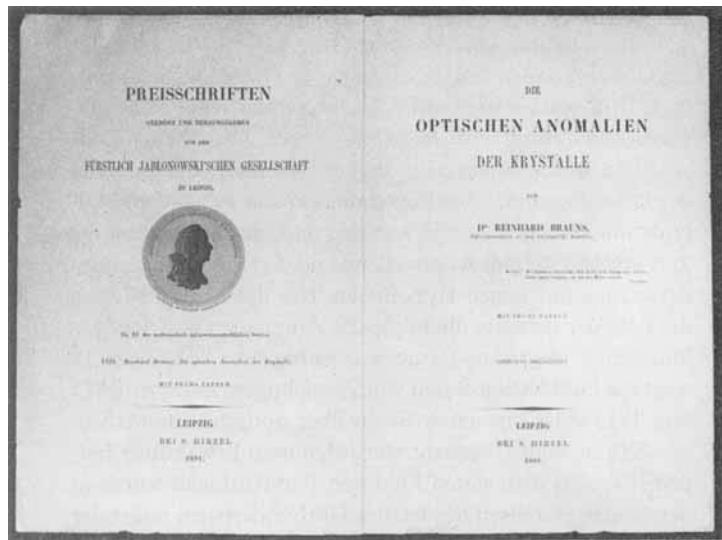


Abb. 19. Titelseite von Brauns' wissenschaftlichem Klassiker *Die Optischen Anomalien der Krystalle* (1891). In diesem Buch versuchte Brauns, größtenteils mit Erfolg, die Forschung an optisch anomalen Kristallen geschlossen darzustellen [35a].

Der Preis wurde Reinhard Brauns, mittlerweile Privatdozent in Marburg, verliehen, und sein Buch *Die Optischen Anomalien der Krystalle* wurde 1891 von der Gesellschaft herausgebracht (Abb. 19). Diese umfassende, 380 Seiten starke Monographie war ein Musterbeispiel für hervorragende wissenschaftliche Arbeit und die Grundlage für

Brauns' lange und glänzende akademische Karriere mit Professuren in Karlsruhe, Kiel, Gießen und Bonn^[112].

Obwohl Brauns in seinem Buch natürlich seine eigene Sichtweise vertrat, diskutierte er doch die Beiträge anderer ausführlich und größtenteils auch fair. Für das Titelblatt wählte er einen Sinspruch von Goethe^[113], der sowohl die Struktur der anomalen Kristalle als auch seine eigene Rolle als Vermittler zum Ausdruck bringt:

„Wo Parteien entstehen, hält Jeder sich hüben und drüben; Viele Jahre vergehn, eh' sie die Mitte vereint.“

Er diskutierte mehr als siebzig Substanzen, meist anomal doppelbrechende Kristalle mit optisch unterscheidbaren Wachstumssektoren (Abb. 20). Neben Apophyllit waren darunter auch Mischkristalle von Bariumnitrat, Alaun, Boraicit, Leucit, Steinsalz, Granat, Analcim, Chabasit, Milarit und Pharmakosiderit. Brauns führte die meisten dieser optischen Anomalien auf innere Spannungen durch den Einbau isomorpher Fremdstoffe zurück. Da jedoch viele der Substanzen rein zu sein schienen, bestand er nicht darauf, daß alle optischen Anomalien durch sein Modell erklärbare seien. In vielen Fällen machte er äußere Kräfte wie mechanische Kompression, rasche Abkühlung oder ungleichmäßiges Erhitzen, die in der Vergangenheit auf den Kristall eingewirkt hatten, für die Erscheinungen verantwortlich. Es gab auch eine Kategorie von Anomalien, die er auf Phasenübergänge im Festkörper zurückführte, und eine von solchen, bei denen die Ursache ungeklärt war.

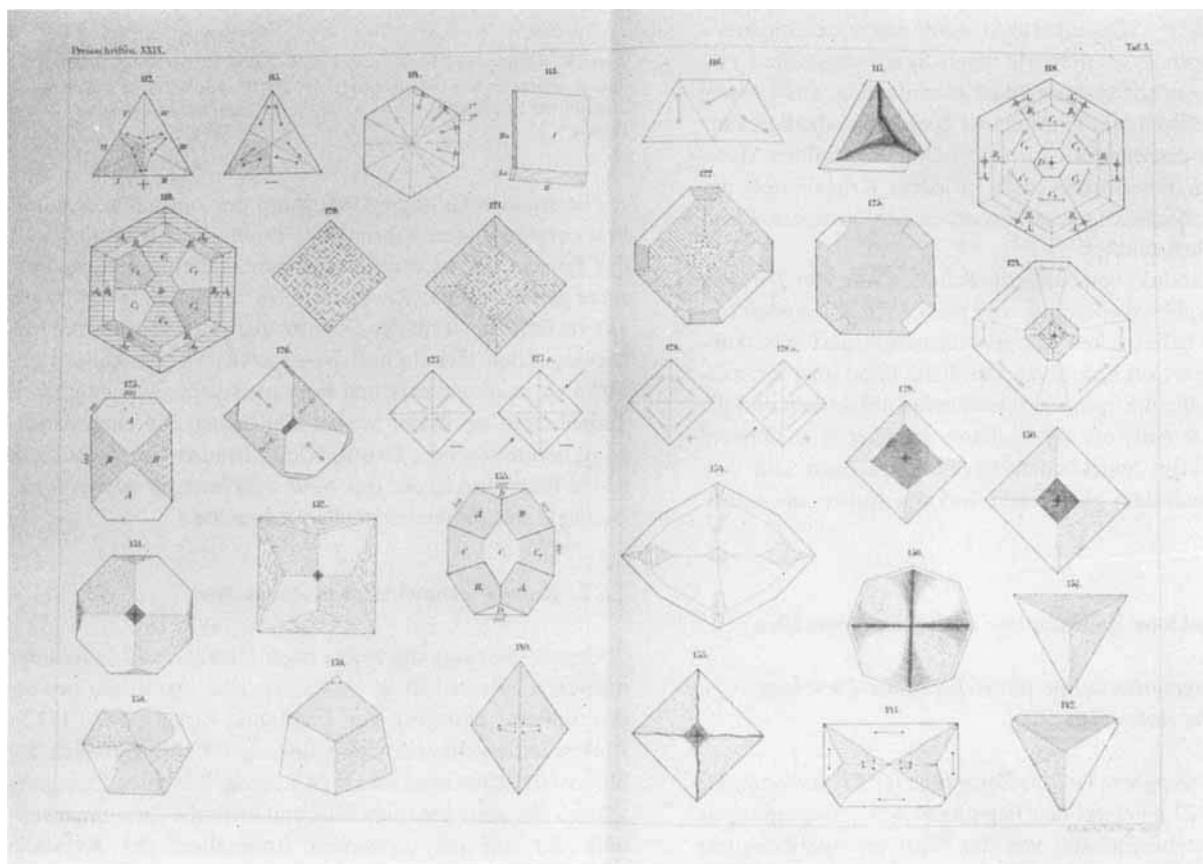


Abb. 20. Typische Darstellungen optisch anomaler Minerale aus Brauns' Monographie [35a]. Die Abbildungen, die unter anderem auf Mallard, Klein und Brauns zurückgehen, zeigen Chabasit (112–115), Apatit (116), Diadelphit (117), Corund (118,119), Vesuvian (120–128 a), Apophyllit (129–132), eine isomorphe Mischung von Ammoniumnatriumsulfat und -chromat (133), Topas (134), Analcim (135–141) und Eulytin (142).

Bemerkenswerterweise gab es keine eigene Kategorie für Netzwerkzwillinge. Nach einer ausführlichen Diskussion wies Brauns die Hypothese von Mallard entschieden zurück. Er räumte zwar ein, daß ein komplexes optisches Verhalten durch unterschiedlich orientierte Lamellen wie bei Glimmern entstehen könnte, aber er glaubte, daß es sich von dem durch andere Mechanismen bewirkten Bilden von Sektoren grundsätzlich unterschiede^[114]. Trotz dieser Voreingenommenheit ist Brauns' Werk die bei weitem durchdachteste, objektivste und umfassendste Quelle für die Literatur des 19. Jahrhunderts zum Thema optische Anomalien in Kristallen.

Daß Brauns erstmals alle verfügbaren experimentellen und theoretischen Beobachtungen über optische Anomalien in einem einzigen Buch zusammengetragen hatte, mag seinem Werk größere Autorität verliehen haben, als es eigentlich verdiente. Spätere Autoren geben *Die Optischen Anomalien* häufig als die maßgebende Quelle an^[115]. Zweifellos war der beeindruckende Detailreichtum und die herausragende wissenschaftliche Qualität des Werks Ursache dafür, daß viele der angeführten Erklärungen für die anomale Doppelbrechung nicht angezweifelt wurden.

2.6.3. Optisch anomale organische Kristalle

Unter allen von Brauns diskutierten anomalen Kristallen war nur ein organischer Kristall, nämlich Strychninsulfat-Hexahydrat. Die optische Anomalie dieses Kristalls wurde 1884 von Grigori Wyrouboff (1843–1913), einem Schüler Mallards in Paris^[116], erstmals beschrieben und dann von Johannes Martin, einem Doktoranden Kleins in Göttingen, erneut untersucht^[117]. Die Dissertation von Martin wurde 1891, dem Erscheinungsjahr von Brauns' Werk, publiziert^[118]. Außer für Strychninsulfat (Abb. 21) beschrieb Martin optische Anomalien für Pentaerythrit, Benzil und Guanidiniumcarbonat. Zwei davon waren auch von Wyrouboff festgestellt worden.

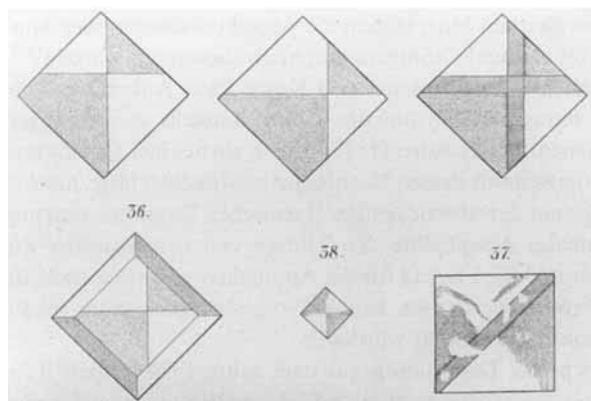


Abb. 21. Die Illustration aus der Dissertation von Johannes Martin zeigt aus Sektoren aufgebaute Kristalle von Strychninsulfat-Hexahydrat [118]. Das komplexe Muster oben rechts wurde auf eine Überlagerung der beiden Schichten links davon mit einfachen, Sanduhr-ähnlichen Strukturen zurückgeführt. Das „Bilderrahmen“-Muster unten links ist bei vielen Substanzen beobachtet worden (vgl. Abb. 24 c, 28c,d).

Martin war Anhänger der Spannungshypothese und lehnte Mallards Theorie ab, obwohl er sich den Kopf darüber zerbrach, wie solch augenscheinlich reine Substanzen die op-

tischen Anomalien aufweisen konnten, die Brauns den Mischkristallen zugeschrieben hatte. Bei Molekülkristallen schien es weniger plausibel als bei Mineralen, die Anomalien auf äußere Spannungen aufgrund extremer Wachstumsbedingungen zurückzuführen. Martin schlug deshalb vor, daß die inhärent isotropen Partikel durch das im voraus festgelegte „Kristallskelett“ unter Spannung gehalten würden. Wyrouboff, der später Mallard als den größten Philosophen der Kristallographie seit Haüy feiern sollte^[106], kritisierte Martins Dissertation vernichtend und nannte sie ein Sammelsurium widersprüchlicher Hypothesen^[119].

Ende des 19. Jahrhunderts wurden noch weitere anomale organische Kristalle entdeckt, die in Abschnitt 3.2 diskutiert werden.

2.6.4. Warum die Forschungsaktivitäten zurückgingen

Anfang des 20. Jahrhunderts endete die aktive Forschung über optische Anomalien, obwohl noch niemand die einfache moderne Interpretation (siehe Abschnitt 1.2) in Erwägung gezogen hatte. Die Lehrbücher der Kristallographie und Mineralogie enthielten auch weiterhin kurze Abschnitte über optische Anomalien, in denen üblicherweise eine oder mehrere der anerkannten Hypothesen übernommen wurden. Ohne aktive Forschung wurden die Hypothesen zu Dogmen, obwohl keine von ihnen die Fakten wirklich erklären konnte. Es gibt zumindest vier Gründe für den Niedergang dieser Forschungsrichtung:

1. Mallard starb 1894, und seine Nachfolger in Frankreich hatten weder Prestige noch Interesse genug, die Debatte fortzusetzen.
2. Brauns' Monographie wurde als so maßgebend erachtet, daß viele Forscher, insbesondere in Deutschland, das Problem als erledigt betrachteten.
3. Die wissenschaftliche Gemeinschaft hatte von der Polemik genug. 1887 schon begann ein Übersichtsartikel mit den Worten: „The never-failing discussion of the optical anomalies of crystals is continued by R. Brauns, who combats the assertion of Mallard...“^[120].
4. Das Interesse der kristallographischen Forschung verlagerte sich von den makroskopischen Eigenschaften auf die Suche nach einem detaillierten Modell für Kristallstrukturen ähnlich dem, das bei den Molekülstrukturen in der Organischen Chemie so erfolgreich gewesen war.

2.7. Die Anordnung von Atomen in Kristallen

Die Ausarbeitung der 230 Raumgruppen durch Fedorov^[121] und Schoenflies^[122] 1891 ermutigte die Kristallographen zu detaillierten Spekulationen über die innere Struktur von Kristallen. William Barlow (1845–1934), ein kristallographischer Autodidakt, der letztendlich sogar die Raumgruppen unabhängig ableitete, versuchte, die äußere Kristallform mit der symmetrischen inneren Anordnung der Kristallbausteine in Beziehung zu setzen^[123]. Wie seit Haüy viele Kristallographen vor ihm, begann Barlow, die Kristallpackung mit Kugeln und anderen geometrischen Körpern nachzubilden^[124]. Dabei erkannte er, daß sich die Formenvielfalt im Reich der Kristalle besser annähern läßt, wenn

man Teilchen unterschiedlicher Größe zusammenpackt. Seine dicht gepackten Modelle aus unterschiedlich großen Kugeln stimmen bemerkenswert gut mit modernen Modellen einfacher binärer Salze überein^[125].

In seiner Behandlung der inneren Struktur von Kristallen aus dem Jahr 1897 ging Barlow ausführlich auf das Problem der optischen Anomalien ein, wobei er in starkem Maße auf Brauns' Sichtweise zurückgriff^[126]. Wie Brauns glaubte er, daß eine Klasse von optischen Anomalien irgendwie auf Phasenübergänge im Festkörper zurückzuführen sei, die optisch normale Kristalle in anomale Zwillinge umwandeln^[127]. Darüber hinaus entwickelte er detaillierte geometrische Modelle, mit denen er den Beitrag isomorpher Verunreinigungen zu optischen Anomalien zu erklären versuchte^[128]: „Suppose that a linked group [von Kugeln] has cubic symmetry, except that out of twenty-four outermost balls but twenty-two or twenty-three are similar and similarly situated, dissimilar balls making up the twenty-four and occupying places which are symmetrically situated, or nearly so; it is then conceivable that the closest-packing of a number of groups of this description may be one which disregards the slight irregularity and puts the groups together with their centres at the points of a cubic lattice, and with their predominating symmetrically arranged balls forming, as far as they go, a system in cubic symmetry. In a case of this kind the positions of the irregularities will not be symmetrically distributed; in other words the groups, when the deformities are taken into account, will be found variously orientated and the assemblage will not be strictly – i.e., mathematically – homogeneous, although, owing to the average effect of the deformities being the same in corresponding directions, the general symmetry will not be appreciably impaired“.

So veranschaulichte er nicht nur den Symmetrieverlust innerhalb jedes Sektors, sondern auch die mimetische Bildung von Sektorenzwillingen, bei der die äußere Morphologie erhalten bleibt. Er dachte jedoch nicht darüber nach, wie die Kinetik des Kristallwachstums zu einem systematischen Symmetrieverlust führen könnte.

Da Barlow seine Gedanken erst 1897 publizierte, hatte er nur wenig Einfluß auf die mittlerweile schon abgeflaute Debatte über optische Anomalien. Allerdings waren optische Anomalien keine seltenen Erscheinungen, noch wurden sie als unwichtig betrachtet, so daß seine neue Theorie der inneren Kristallstruktur auf sie angewendet werden mußte.

2.8. Röntgenbeugungsuntersuchungen

Die 1895 entdeckten Röntgen-Strahlen wurden seit 1913 zur Kristallstrukturanalyse eingesetzt. Spekulationen über die innere Struktur von Kristallen konnten nun direkt überprüft werden. Innerhalb von zehn Jahren verschwand die optische Kristallographie als aktuelles Forschungsgebiet beinahe völlig, und das Problem der optischen Anomalien wurde von der steigenden Flut röntgenographischer Untersuchungen hinweggespült. 1927 bemerkte W. G. Burgers^[129]: Da optische Untersuchungen „have lead to different conceptions about the constitution [bestimmter anomaler Proben], it is worthwhile to see how far X-rays are able to reveal the true nature of such crystals“. Er deutete damit an, man solle Hinweise aus optischen Untersuchungen ignorieren, wenn

sie zu den Ergebnissen der Röntgenbeugung in Widerspruch stehen.

Apophyllit und andere Minerale wurden sowohl in Deutschland als auch in Frankreich röntgenographisch untersucht. 1926 leitete Friedrich Rinne, der vierzig Jahre zuvor als Student Kleins optische Untersuchungen an Apophyllit durchgeführt hatte, das Mineralogische Institut in Leipzig, wo er die Mineralogie „from a quaint determinative science to a modern branch of applied physics“^[130] umformte. Er war ein Pionier beim Einsatz von Röntgen-Strahlen in der Mineralogie. Seine Laue-Aufnahmen von Apophyllit und anderen optisch anomalen Mineralen zeigten keine Abweichung von der erwarteten morphologischen Symmetrie (Abb. 22). Seiner Ansicht nach bestätigte dies die Hypothese von Klein, daß Spannungen die Ursache der Anomalien seien^[131].

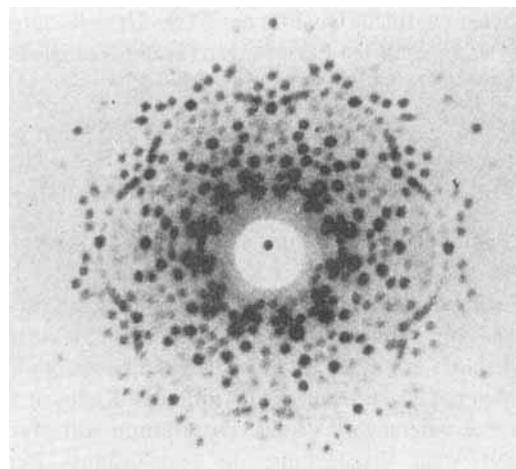


Abb. 22. Rinnens Röntgenbeugungsaufnahme eines einzelnen, aus optisch anomalem Milarit entnommenen Sektors [131]. Die Auflösung solcher Laue-Bilder ist zu gering, um kleine Abweichungen von einer hohen Symmetrie erkennbar zu machen.

Im gleichen Jahr, in dem die Atomkoordinaten von Apophyllit erstmals röntgenographisch bestimmt wurden^[41], veröffentlichten Gossner und Kraus Laue-Aufnahmen, die die tetragonale Symmetrie dieses Kristalls zu bestätigen schienen^[132]. Gossner (1877–1937), ein Schüler Groths und mittlerweile als dessen Nachfolger in München tätig, machte aufgrund der abweichenden chemischen Zusammensetzung anomaler Apophyllite den Einbau von Fremdstoffen wie Hydroxid für Fluorid für die Anomalien verantwortlich, da auf diese Weise, wie Brauns vorgeschlagen hatte, lokale Spannungen erzeugt würden.

In seiner Dissertation aus dem Jahre 1934 schrieb Raymond Hocart aus Straßburg das letzte Wort in einer Auseinandersetzung, die sechzig Jahre gedauert hatte und bald in Vergessenheit geraten sollte^[133]. Er hatte die optisch anomalen Kristalle auf Anraten seines Doktorvaters Georges Friedel (1865–1933) zu seinem Forschungsobjekt gemacht. Hocarts Lehrer war nicht nur der Urheber des Friedel-Gesetzes, sein Leben war vielmehr der Untersuchung von Kristallzwillingen gewidmet, womit er bereits als Student von Mallard in Paris begonnen hatte. Hocarts historische Übersicht rief nochmals die Kritiken an den Spannungstheorien ins Gedächtnis zurück, z.B. den Widerspruch zwischen der Exi-

stanz diskreter doppelbrechender Sektoren und sprunglos verlaufenden inneren Spannungen (Mallard) und die Beobachtung von Friedrich Pockels (1865–1913), daß bestimmte Kristalle bereits unter erheblich geringerem Druck zerbrechen, als für die Erzeugung der an ihnen beobachteten Doppelbrechung nötig wäre^[134]. Hocart merkte außerdem an^[135], daß „Rinne s'efforce de justifier la sensibilité médiocre de cette méthode en rapportant l'altération des propriétés optiques à une déformation des atomes; cette déformation est inaccessible aux rayons X“^[*].

Nach der Beschreibung seiner eigenen, erheblich präziseren Röntgenbeugungsuntersuchungen schloß Hocart^[136]: „...la théorie du mimétisme proposée par Mallard s'applique à un certain nombre de cas; dans les mêmes cas la théorie dite des tensions intérieures n'est d'aucun secours pour expliquer les faits connus... Si le cas de l'apophyllite est insuffisamment élucidé, il n'en est pas moins établi que dans les autres exemples cités ici la symétrie du cristal simple est au plus égale à celle qu'on peut déduire des propriétés optiques. Cette symétrie est inférieure à la symétrie extérieure apparente qui est manifestée par le groupement de plusieurs individus en un même édifice“^[**].

Obwohl die Röntgenbeugungsergebnisse bei mehreren anomalen Kristallen die optischen Befunde bestätigen konnten, nämlich daß aus irgendeinem Grund die Symmetrie einzelner Sektoren niedriger ist als die äußere Symmetrie des Gesamtkristalls, so konnten sie doch keine Aussage über die Ursache des Symmetrieverlusts und der Exaktheit der Mosaikstruktur machen. Bei den meisten anomalen Kristallen sind die optischen Detektionsverfahren nicht nur empfindlicher auf Symmetrieverlust als die Röntgenbeugung, sondern auch schneller und einfacher. Dazu Hocart^[137]: „...il est regrettable que par l'application des rayons X à l'étude des cristaux l'attention ait été détournée des résultats acquis par les méthodes classiques de la cristallographie“^[***].

Bis in die jüngste Vergangenheit schien die lange Zeit unterschiedene Debatte über die optisch anomalen Kristalle beinahe völlig in Vergessenheit geraten zu sein. 1943 berichtete Alfred Neuhaus (1903–1975), Professor für Mineralogie in Darmstadt, über optisch anomale Sektoren in 1,8-Dihydroxyanthrachinon, die in den Röntgenbeugungsdiagrammen nicht erkennbar waren^[138]. Er zitierte keine einzige der alten Quellen, die Beschreibungen von Kristallen mit exakt der gleichen optischen Form enthielten, obwohl in Ausgaben derselben Zeitschrift aus der Zeit vor seiner Geburt Dutzen-de von Hinweisen darauf zu finden waren. Sein Bericht behandelte das Phänomen als isolierte Erscheinung. 1951 über-

nahm Neuhaus den Lehrstuhl für Mineralogie in Bonn, den zuvor einmal Brauns innegehabt hatte^[139].

Zwischen 1945 und 1984 wurde Brauns' klassisches Werk über optische Anomalien, noch immer die umfassendste einschlägige Quelle, nur viermal in der wissenschaftlichen Literatur zitiert, und auch dann nur am Rande^[140].

2.9. Tammans Erkenntnis

Dem heutigen Verständnis des Phänomens der optischen Anomalien am nächsten kam die Erkenntnis eines Physiko-chemikers, der grundlegende Beiträge auf dem Gebiet der heterogenen Systeme, der Kristallisation, der Festkörperreaktionen und der Metallurgie leistete^[141]: Im Zusammenhang mit seinem Interesse an Legierungen veröffentlichte Gustav Tammann (1861–1938; Abb. 23) aus Göttingen eine Reihe von Arbeiten über Mischkristalle^[142], die die Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsverteilung der Komponenten in solchen Kristallen zum Thema hatten.



Abb. 23. Gustav Tammann (1861–1938) vertrat die These, daß optisch anomale Kristalle metastabile „Isomere“ normaler Kristalle höherer Symmetrie sein könnten; seine weitsichtigen Ideen waren jedoch bei den Kristallographen wenig geschätzt. Auch war die röntgenographische Untersuchung von Kristallen noch nicht weit genug fortgeschritten, um seine Hypothese überprüfen zu können [142].

In einer Arbeit aus dem Jahre 1917 mit dem Titel *Die anomale Molekülverteilung in Mischkristallen als Ursache ihrer anomalen Doppelbrechung* diskutierte Tammann Brauns' Theorie der inneren Spannungen durch isomorphe Verunreinigungen^[143]. Er vermutete, daß allein die räumliche Anordnung der Kristallkomponenten Doppelbrechung hervorrufen könnte, obwohl auch innere Spannungen eine Rolle spielen sollten. Er ging weiter als Barlow, indem er deutlich darauf hinwies, daß die räumlichen Verteilungen durch kinetisch und nicht durch thermodynamisch kontrolliertes Kristallwachstum entstehen:

„Die optisch anomalen Mischkristalle können als Isomere der optisch normalen Mischkristalle aufgefaßt werden. Der Grund der Isomerie ist hier eine verschiedene Verteilung der Moleküle in demselben Raumgitter, während er bei der gewöhnlichen Isomerie eine verschiedene Verteilung der Atome im Molekül ist. Die Mischkristalle abnor-

[*] Rinne gezwungen ist, die eher mäßige Empfindlichkeit seiner [röntgenographischen] Methode zu rechtfertigen, indem er die Änderung der optischen Eigenschaften einer Verformung der Atome zuschreibt, die den Röntgen-Strahlen nicht zugänglich ist.

[**] Die Mimesietheorie von Mallard ist in bestimmten Fällen anwendbar; in denselben Fällen ist die sogenannte Theorie der inneren Spannungen keine Hilfe bei der Erklärung der bekannten Tatsachen... Wenn auch das Problem Apophyllit noch immer nicht vollständig geklärt ist, so steht doch zumindest fest, daß wie bei den anderen hier angeführten Beispielen [Boleit, Pharmakosiderit, Boracit und Senarmontit] die Symmetrie des einfachen Kristalls bestenfalls gleich derjenigen ist, die man aus den optischen Eigenschaften ableiten kann. Diese Symmetrie ist niedriger als die äußere Symmetrie, die sich durch die Anordnung mehrerer individueller Bausteine in einem einzigen Kristall ergibt.

[***] ...es ist bedauerlich, daß durch die Anwendung der Röntgenbeugung bei der Kristalluntersuchung die Aufmerksamkeit von den Ergebnissen der klassischen kristallographischen Methoden abgelenkt wurde.

mer Molekül- oder Atomverteilung im Gitter sind aus atomistischen Gründen total instabile Phasen, denen kein Zustandsfeld zukommt, in dem sie stabiler als ihre Gitterisomeren mit normaler Molekülverteilung sind.“

Tammann ging nicht darauf ein, welche Art von Mechanismus die beobachtete Asymmetrie hervorrufen könnte. Brauns kritisierte die Arbeit wegen ihrer Vernachlässigung der „Abhängigkeit der optischen Symmetrie von der geometrischen Symmetrie einer Fläche, in dem Bezirk dieser, wenn sie vorhanden ist“^[144]. Es ist fast sicher, daß Brauns die Kristallfläche für eine Ursache von Spannungen und nicht für die Ursache einer bestimmten Molekülorientierung während des Kristallwachstums hielt, was die Sichtweise von Tammann mit dem heutigen Verständnis des Phänomens in Einklang gebracht hätte. Er stellte zu Recht fest, daß die Hinweise noch nicht ausreichten, um Tammanns Ansichten zu erhärten, und zog den Schluß: „Die Frage dürfte hiermit noch nicht erledigt sein.“

Niemand entwickelte Tammanns Ideen zu diesem Thema weiter. Wie Garner vor über vierzig Jahren bemerkte^[141b], waren viele Aspekte von Tammanns Arbeit unkonventionell und „appear to many of us to be disconnected flights of genius, probably because their point of origin lies beyond our ken“. Die späte Anerkennung der Richtigkeit von Tammanns Erkenntnissen über anomale Kristalle könnte dazu beitragen, Garners Bedenken hinfällig zu machen. Dieser hatte nämlich geschrieben: [Da] „the changing language of scientific thought makes it uneconomic to absorb work done ahead of the time, [ist es] problematical whether the theoretical investigations of Tammann will have any better success with a future generation of scientists than they have had with his contemporaries“.

3. Der Stand der Forschung heute

3.1. Mineralische Kristalle

3.1.1. Neue Indizien und Erkenntnisse

Man kennt in der Mineralogie zwei Arten von *Zonenbildungen*, bei denen verschiedene Kristallregionen unterschiedliche chemische Zusammensetzung aufweisen. Im einen Fall handelt es sich um Streifen, analog den Jahresringen von Bäumen, die durch Änderungen der Flüssigkeitszusammensetzung während der Kristallisation entstehen. Im anderen Fall betrachtet man Unterschiede in der Zusammensetzung verschiedener Sektoren, die formal durch Parallelverschiebung aus nicht symmetrieverknüpften Flächen entstanden sind^[145]. In einem dritten, weniger geläufigen Fall handelt es sich um symmetrieverknüpfte Sektoren mit identischer Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Ausrichtung der Fremdstoffe. Tammanns Ansichten zu Gitterisomeren stehen mit dem letztgenannten Fall in ebenso enger Beziehung wie mit dem „Ordnungs-Unordnungs“-Konzept für Phasenübergänge zwischen Strukturen mit unterschiedlichen Grundmustern oder Graden atomarer Ordnung^[146]. Ein Unterschied besteht allerdings darin, daß viele Diskussionen von Ordnungs-Unordnungs-Übergängen Reversibilität voraussetzen, was Tammann jedoch ausdrücklich aus-

schloß^[147]. Bis vor kurzem erkannte man nicht, welch große Bedeutung der selektive Einbau von Fremdstoffen oder fehlgeordneten Wirtmolekülen auf verschiedenen orientierten Gitterplätzen an der Kristalloberfläche für die Erzeugung einer Nichtgleichgewichtsstruktur hat. Auch weiterhin machte man, wie seit fast einem Jahrhundert, Spannungen oder ungeklärte Zwillingsbildungsmechanismen für optisch anomale Kristalle verantwortlich^[148]. Mit den Forschungsarbeiten der letzten zwölf Jahre hat ein Wandel dieser Vorstellungen eingesetzt.

1980 konnte mit einer Neutronenbeugungsuntersuchung an Topas eine Symmetriereduktion durch Ausrichtung von OH-Bindungen nachgewiesen werden^[149]. Durch FT-IR-Spektroskopie mit polarisiertem Licht konnten Rossman und Aines 1986 zeigen, daß die optische Anisotropie in Grossulargranatkristallen mit einer selektiven Ausrichtung von Hydroxid-Ionen einhergeht, die vermutlich während des Kristallwachstums erfolgt ist^[150]. 1988 konnten Allen und Buseck röntgenographisch an ähnlichen Granaten eine Erniedrigung der Symmetrie einzelner Sektoren von $Ia3d$ nach „ $I\bar{1}$ “ nachweisen^[151], die durch selektiven Einbau von Fe^{3+} für Al^{3+} und von Fe^{2+} für Ca^{2+} während des Wachstums hervorgerufen wird. Frühere Beobachtungen von Takéuchi et al.^[152] konnten so bestätigt werden. Obwohl sich die Sektoren lichtmikroskopisch leicht beobachten ließen, waren sie mit dem Transmissionselektronenmikroskop nicht detektierbar.

Die umfassendste neuere Arbeit über optisch anomale Minerale stammt von Akizuki et al. 1978 erklärte er gewisse optische Befunde an dem anomalen Feldspat Adular mit Unterschieden zwischen nominell symmetrieverknüpften Einheitszellen auf Wachstumsflächen^[153]. Es war die erste einer Reihe von beeindruckenden Arbeiten, in denen er und seine Mitarbeiter die optischen Anomalien von mehr als einem Dutzend Mineralen erklären konnten, darunter von Granat, Apophyllit und einer im schottischen Strontian gefundenen Gesteinsprobe von Brewsterit, einem seltenen, strontiumhaltigen Zeolith, benannt nach Sir David Brewster^[154].

3.1.2. Der heutige Stand des Apophyllit-Rätsels

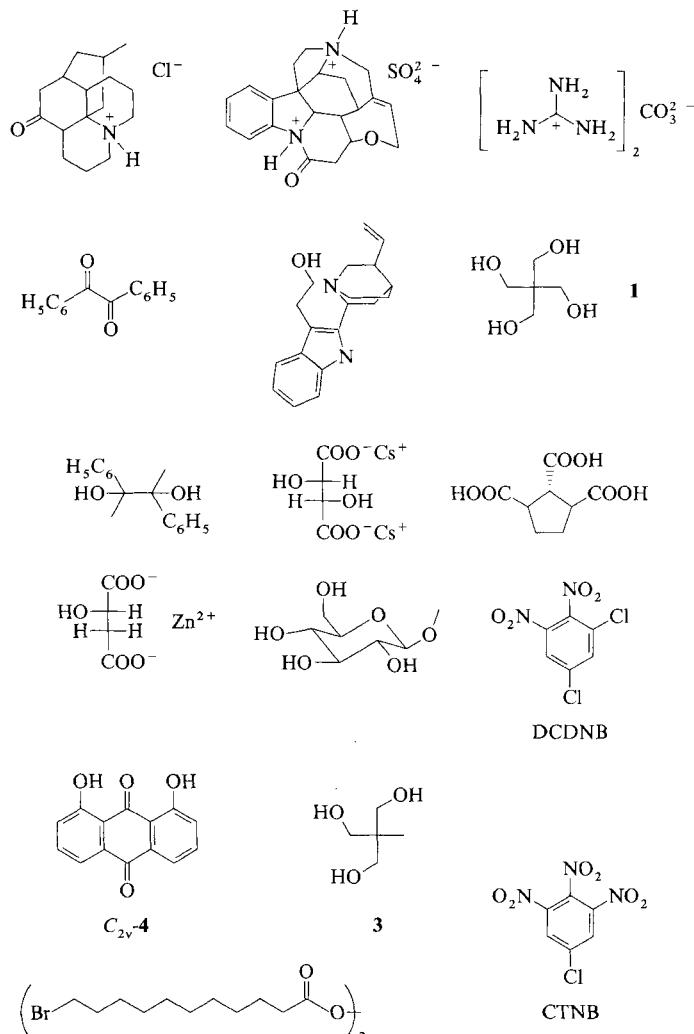
Von ihrer Entdeckung durch Brewster Anfang des 19. Jahrhunderts bis zu den Arbeiten Akizukis wurden nur wenige grundlegende Erkenntnisse über die optische Anomalie von Apophyllit hinzugewonnen. 1965 berichtete Sahama über einen Apophyllit aus Finnland, der ein Mosaikmuster aufwies, das mit dem von Brewster beschriebenen Muster nahezu identisch war^[155] (siehe Abb. 10 b). Seine Schlüssefolgerungen waren auch 150 Jahre nach der ersten Beschreibung optischer Anomalien nicht viel raffinierter als die von Brewster. Sahama bemerkte zwar, daß die optischen Eigenschaften zu regelmäßig waren, als daß sie von Spannungen hervorruhen könnten, aber er erklärte sie dann doch nur mit „penetration twinning“ orthorhombischer Sektoren, deren „deviation from a strictly tetragonal symmetry must evidently be very slight“. In einer Arbeit über die Festlegung der Morphologie von Apophyllit durch die Wachstumsbedingungen erwähnte Kostov den möglichen Einfluß von Verunreinigungen, brachte sie aber nicht mit einem symmetriereduzierenden Mechanismus in Verbindung^[156].

Die auf umfassenden und sorgfältigen optischen Untersuchungen der Oberflächen- und der inneren Kristallstruktur sowie auf chemischen Analysen beruhende Arbeit von Akizuki und Konno^[157] enthält eine einleuchtende Erklärung für das Entstehen von Mosaikstrukturen durch den selektiven Einbau von Verunreinigungen beim Wachstum bestimmter Kristallflächen. Da durch den Austausch von K oder F die tetragonale Symmetrie nicht gebrochen wird, zogen sie als Ursache der Symmetriereduktion die selektive Substitution von Si durch Al vor (vielleicht führt dies auch zu einer selektiven Ausrichtung der OH-Bindungen). Diese Ordnungsvorgänge hätten kaum Einfluß auf die Ergebnisse der Röntgenbeugung, was in Einklang mit den wiederholten vergeblichen Versuchen ist, die Symmetriereduktion in Apophyllit röntgenographisch nachzuweisen. Obwohl die selektive Substitution von Si durch Al plausibel scheint, gibt es noch keinen direkten Nachweis dafür. Kürzlich untersuchten wir die Wachstumsstreifen in Sektoren an den pyramidalen Flächen eines in Bergen Hill, New Jersey, gefundenen Apophyllits. Die Analyse mit einer Elektronen-Mikrosonde ergab, daß die zweiachsigen Streifen in dieser Probe ärmer an Aluminium sind als die einachsigen, obwohl man das Gegen teil erwarten würde, wenn die Zweiachsigkeit durch den Einbau von Aluminium entstünde^[158]. Das Rätsel Brewsters ist also noch immer nicht vollständig gelöst.

3.2. Organische Kristalle

3.2.1. Literaturübersicht

Da wir optisch anomale organische Kristalle zur Untersuchung der molekularen Erkennung während des Kristallwachstums heranziehen möchten^[5, 7], suchten wir in der Literatur nach erfolgversprechenden Systemen. Es muß eine große Zahl solcher Kristalle geben. Die meisten axialsymmetrischen Kristalle lassen sich wohl durch eine geeignete Verunreinigung in optisch anomale Kristalle umwandeln. Wir durchsuchten Kristallstrukturtabellen^[159] nach axial-symmetrischen Kristallen, die nicht optisch einachsig sind. Da die optischen Eigenschaften organischer Kristalle üblicherweise nicht mehr angegeben werden, überrascht es nicht, daß beinahe alle Fälle, auf die wir gestoßen sind, aus Groths



Schema 1. Strukturformeln der in Tabelle 1 genannten Verbindungen zeilenweise von links nach rechts.

über 70 Jahre altem Standardwerk für Kristalldaten stammen^[160].

Tabelle 1 enthält eine chronologische Aufstellung von 16 Berichten über optisch anomale Kristalle. In vielen Fällen konnten wir die anomalen Erscheinungen bestätigen, bei manchen Kristallen können wir auch aufgrund vorläufiger, in diesem Abschnitt näher erläuteter Experimente die Ursachen

Tabelle 1. Einige optisch anomale organische Kristalle.

Verbindung (siehe auch Schema 1)	Morphologie	mögliche Ursache der Anisotropie	Jahr	Lit.
Lycopodin-Hydrochlorid · H ₂ O	trigonal	?	1883	[a]
Strychninsulfat · 6 H ₂ O	tetragonal	Anordnung des Hydratwassers	1884	[176]
Guanidiniumcarbonat	tetragonal	?	1884	[161]
Benzil	hexagonal	Verunreinigungen	1884	[161]
Cinchonamin	trigonal	?	1887	[b]
Pentaerythrit 1	tetragonal	isomorphe Verunreinigungen	1890	[118]
3,4-Dihydroxy-3,4-diphenylbutan	tetragonal	?	1894	[c]
Caesiumtartrat	trigonal	kationische Verunreinigung	1895	[169]
trans, trans-Cyclopantan-1,2,3-tricarbonsäure	hexagonal	?	1896	[d]
Zink(oher Magnesium)malat	tetragonal	verunreinigtes Salz	1898	[170]
β-Methyl-D-glucosid	tetragonal	Einschluß des α-Anomers	1899	[162]
1,5-Dichlor-2,3-dinitrobenzol (DCDNB)	tetragonal	selektive Unordnung	1907	[184]
1,8-Dihydroxyanthrachinon 4	tetragonal	?	1943	[138]
Desoxypentaerythrit 3	tetragonal	unvollständige Fehlordnung	1983	[166]
Bis(11-bromundecanoyl)peroxid	tetragonal	Einschluß der monodebromierten Verbindung	1988	[5]
5-Chlor-1,2,3-trinitrobenzol (CTNB)	tetragonal	bromierte Verunreinigungen	1990	[186]

[a] H. Söffing, Dissertation, Universität Göttingen, 1883; Z. Krystallogr. **1884**, 9, 620. [b] C. Friedel, C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. **1887**, 105, 985; Z. Krystallogr. **1889**, 14, 605. [c] C. Riva, G. Min. Crist. Petr. Sansoni. **1894**, 5, 303; Z. Krystallogr. **1886**, 26, 218. [d] W. J. Pope, J. Chem. Soc. **1896**, 69, 971.

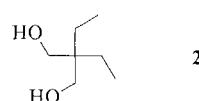
che für diese Phänomene angeben. In Abschnitt 3.2.2 fassen wir für einen Kristall die Ergebnisse einer detaillierteren Untersuchung zusammen.

Im Falle einer Verbindung, von der wir nur einachsige Kristalle erhalten konnten, und dreier weiterer, von denen wir anomale Kristalle züchten konnten, haben wir den Verdacht, daß die in der Literatur beschriebene optische Anomalie auf dem selektiven Einbau fremder oder fehlgeordneter Moleküle während der Kristallisation beruht. Es handelt sich hierbei um Kristalle von Benzil, β -Methyl-D-glucosid, Pentaerythrit und Desoxypentaerythrit.

Die Umkristallisation von kommerziell erhältlichem Benzil (Matheson) aus CS_2 ergab einachsige hexagonale Prismen und nicht die von Martin^[118] und Wyrouboff^[161] beschriebenen anomalen Kristalle. Seine Beobachtungen beruhten vermutlich auf einer auf bestimmte Weise ausgerichteten Verunreinigung, obwohl wir durch Auflösen kleiner Mengen Benzoin oder Desoxybenzoin in der Kristallisationslösung keine zweiachsigen Benzilkristalle erhalten konnten.

1899 beschrieb Tietze^[162] optisch anomale β -Methyl-D-glucosid-Kristalle, die er von Emil Fischer erhalten hatte. Die anomalen Kristalle wurden aus Mutterlaugen gezüchtet, die nach dem Auskristallisieren des α -Isomers aus einer Mischung der anomeren Glucoside zurückgeblieben waren. Die Anomalie resultierte hier vermutlich aus dem selektiven Einbau noch gelöster α -Glucosidmoleküle in das tetragonale Gitter des β -Anomers, da bei mehreren Kohlenhydraten α - und β -Anomere cokristallisieren^[163]. In der Tat erhielten wir optisch sektorisierte Kristalle aus einer Lösung von β -Methyl-D-glucosid (Sigma) in Ethanol, die 17.5 Mol-% des α -Anomers enthielt. Unsere Kristalle zeigten jedoch Interferenzfarben deutlich niedrigerer Ordnung als die von Tietze beschriebenen.

Während Martin Kristalle von Pentaerythrit **1** als anomal beschrieben hat^[118], sind die Reinkristalle tatsächlich jedoch tetragonal und einachsig, wobei die Moleküle Gitterplätze mit S_4 -Symmetrie besetzen^[164]. Pentaerythrit **1** lässt sich nur schwer in reiner Form gewinnen^[165], die Kristalle sind fast immer zweiachsig und sektoriert. Die Verteilung von Verunreinigungen niedrigerer Symmetrie im Kristallverband ist vermutlich durch den selektiven Einbau in bestimmte Wachstumsflächen bestimmt. R. L. Carter hat anomale Pentaerythrit-Kristalle gezüchtet, indem er 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)butanol **2** als Fremdstoff zusetzte^[166].



Einer Arbeit von Eberman, Lippman und Rudman aus dem Jahre 1983 zufolge sind Kristalle von 2-Hydroxymethyl-2-methylpropan-1,3-diol **3** (Desoxypentaerythrit) und Pentaerythrit **1** isomorph. Die Röntgenstrukturanalyse er gab eine scheinbare tetragonale Symmetrie, was darauf schließen läßt, daß die Methylgruppe die vier Hydroxymethyl-Gitterplätze statistisch besetzt^[167]. Im Polarisationsmikroskop konnte man jedoch Kristallzwillinge beobachten, wobei jedes Plättchen in vier zweiachsige Sektoren unterteilt war. Eberman et al. schlossen daraus, daß jeder

Sektor eine monokline, C-zentrierte Zelle aus vier Molekülen enthält. Gemeinsam mit Carter haben wir aus Ethylacetat Kristalle gezüchtet und Röntgenbeugungsdaten eines einzelnen Wachstumssektors aufgenommen, der eine erheblich kompliziertere Struktur aufweist^[168]. Unsere trikline Überzelle enthält 32 unabhängige Moleküle.

Traube hatte optisch anomale Kristalle von Caesiumtartrat^[169] und Zinkmalat^[170] beschrieben. Um die Abweichung von der axialen Symmetrie leichter feststellen zu können, sollten die Kristallflächen senkrecht zu den Symmetriearchsen gut entwickelt sein. Wir konnten jedoch keine derartigen Kristalle dieser Salze erhalten. Wahrscheinlich ist eine kationische Verunreinigung, vermutlich Rubidium, Ursache der von Traube beschriebenen Anomalie. Röntgenfluoreszenzuntersuchungen ergaben 1978 für Caesiumhydrogentartratkristalle, die aus gereinigtem käuflichem CsCl hergestellt wurden, einen Rb-Gehalt von 0.12 %^[171]. Dicaesiumtartrat und Dirubidiumtartrat sind isomorph; im letztgenannten Fall ergab eine neuere Strukturbestimmung die Raumgruppe $P_{3},\bar{2}1$ ^[172].

Wir konnten bestätigen, daß Guanidiniumcarbonat, wie von Wyrouboff beschrieben^[161], zweiachsig ist. Hierzu verwendeten wir Kristalle, die wir aus dem kommerziell erhältlichen Salz (Aldrich) gezüchtet hatten. Die Literatur enthält auch einen Bericht über eine geordnete tetragonale Struktur dieses Salzes mit der Raumgruppe $P_{4},\bar{2}2$ ohne einen Hinweis auf eine optische Anomalie^[173].

Im Fall des Strychninsulfat-Hexahydrats konnten wir die beschriebene Anomalie reproduzieren, sind uns aber bezüglich ihrer Ursache wiederum unsicher. 1857 wurde am Beispiel dieser Substanz erstmals gezeigt, daß ein organischer Kristall die Ebene des polarisierten Lichts drehen kann^[174, 175]. Knapp 30 Jahre später stellte Wyrouboff fest, daß die tetragonalen Kristalle optisch anomal und in Sektoren unterteilt sind^[176], was durch Martin^[118] und Brauns^[35a] bestätigt wurde (siehe Abb. 21). Unter Bedingungen, die offenbar zum Verlust eines Äquivalents Wasser führten (Erhitzen, Aufbewahrung im Exsikkator, lange Aufbewahrung an Luft) wurden die Kristalle erheblich stärker doppelbrechend. Noch erstaunlicher ist, daß sie bei erneuter Wasserzufuhr häufig ihre ursprüngliche optische Form wiederlangten. Wir konnten diese Beobachtungen bestätigen, indem wir Kristalle aus gekühlten, wäßrigen Lösungen züchteten, sie zum Trocknen der Luft aussetzten und schließlich zum erneuten Benetzen wieder im Kühlschrank aufbewahrten. Die Röntgenbeugungsdaten eines einzelnen Wachstumssektors eines Hexahydratkristalls stimmen mit denen einer tetragonalen Zelle überein^[177], aber die Kristalle zeigten nur diffuse Beugungsbilder, so daß wir keine weitere Strukturinformation erhalten konnten. Ließ man die Kristalle bei Raumtemperatur einfach stehen, wurden sie so stark doppelbrechend, daß es nicht mehr möglich war, mit einem Kompensator Sektoren mit unterschiedlicher Richtung der maximalen Polarisierbarkeit zu unterscheiden^[178]. Die optische Anomalie hat sicherlich mit dem Hydratationszustand zu tun, möglicherweise auch mit der Anordnung des Hydratwassers. Brauns berichtete über reversible Änderungen der Doppelbrechung innerhalb weniger Minuten, wenn die Kristalle aus der Laboratmosphäre in den Exsikkator und zurück überführt wurden. Da einige Minuten für die Wiederherstellung der normalen Hydratation und Symmetrie im gesamten Kristall etwas kurz erscheinen, könnten

Spannungen bei diesem Phänomen eine gewisse Rolle spielen.

Wir waren in der Lage, die optische Anomalie von 1,8-Dihydroxyanthrachinon **4** zu reproduzieren, können jedoch mit keiner plausiblen Erklärung für diese Erscheinung aufwarten. 1943 hatte Neuhaus über optisch sektorisierte Kristalle von **4** berichtet^[138]. Diese spektakulären, quadratischen, orangefarbenen Plättchen lassen sich leicht aus Aceton gewinnen (Abb. 24). Das ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz) einer Lösung eines Einkristalls des Chinons (Aldrich) wies keine Fremdstoffsignale auf, die intensiver als 0.5 % des Hydroxysignals der reinen Verbindung waren. Frühere Strukturbestimmungen ergaben für die Kristalle die Raumgruppe $P4_1$ ^[179]. Unsere Struktur, die durch Verfeinerung der Röntgenbeugungsintensitäten eines Wachstumssektors erhalten wurde, gab keine Hinweise auf einen Symmetrieverlust, wie er aus den optischen Untersuchungen hervorgeht^[180].

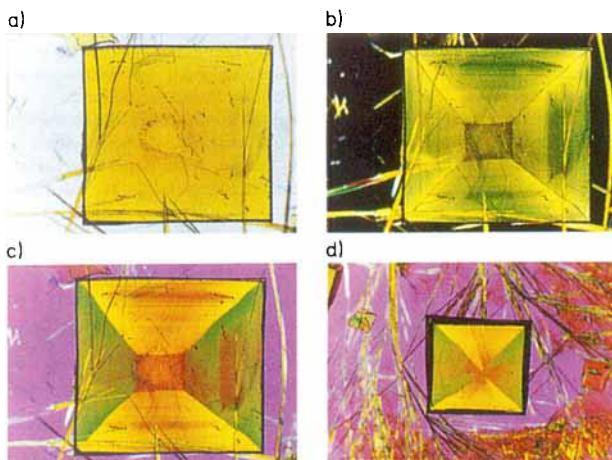
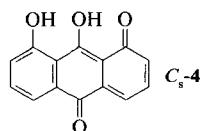


Abb. 24. a)–c) Ein Kristalltäfelchen von 1,8-Dihydroxyanthrachinon **4** ($0.64 \times 0.57 \times 0.02$ mm) bei Betrachtung entlang [001]; das Täfelchen wurde innerhalb von 30 min aus Aceton gezüchtet. a) Direkte Betrachtung, b) Be- trachtung durch gekreuzte Polarisatoren (45°) und c) zusätzlich mit einem Rot- Filter (γ vertikal). d) Ein kleineres Täfelchen aus demselben Ansatz. Die Ursache der anomalen Doppelbrechung in diesen Kristallen ist noch immer ungeklärt. Die in den Aufnahmen ebenfalls sichtbaren dünnen Nadeln sind eine metastabile Modifikation.

Durch schnelle Kristallisation erhält man eine metastabile Modifikation von **4** in Form dünner Fasern. Anhand schwingungsspektroskopischer Untersuchungen kamen Smulevich und Marzocchi zu dem Schluß, daß die Tautome C_{2v} -**4** (siehe Schema 1) und C_s -**4** die Hauptbestandteile der beiden Erscheinungsformen des Chinons sind^[181]. Die



Nadeln enthalten vermutlich das C_{2v} -Tautomer, während in den Plättchen die Sauerstoffatome an den Positionen 1 und 9 Wasserstoff gebunden haben^[182]. Man könnte sich vorstellen, daß die optisch anomalen Plättchen zu einem geringeren Teil das C_{2v} -Tautomer enthalten, das selektiv an einigen der vier verschiedenen Gitterplätze eingebaut ist, und

daß die Tautomerisierung, obwohl sie in Lösung schnell abläuft, im Festkörper eingefroren ist. Allerdings ergaben Festkörper-¹H- und ¹³C-NMR-Spektren nicht nur keinerlei Hinweise auf die Existenz einer zweiten Spezies in den anomalen Plättchen, die Spektren von Nadeln und Plättchen waren sogar identisch^[183]. In keinem Fall war jedoch die Auflösung der Spektren ausreichend, um definitive Schlüsse ziehen zu können.

3.2.2. 1,5-Dichlor-2,3-dinitrobenzol und seine Derivate

Nachdem wir uns einen Überblick über optisch anomale organische Kristalle verschafft hatten, führten wir eine sehr viel detailliertere Untersuchung über die in der Literatur angegebenen Anomalie von 1,5-Dichlor-2,3-dinitrobenzol (DCDNB) durch. DCDNB (siehe Schema 1) ist eines von mehr als siebzig Benzolderivaten, deren Kristalle von dem Mineralogen Ettore Artini (1866–1928) in einer Serie von 10 Arbeiten zwischen 1905 und 1918 beschrieben worden waren. Diese Arbeiten Artinis standen im Zusammenhang mit einer systematischen Untersuchung aromatischer Verbindungen durch seinen Mailänder Kollegen, den Organiker Wilhelm Koerner (1839–1925). Obwohl DCDNB-Kristalle bei Züchtung aus vielen verschiedenen Lösungsmitteln jeweils tetragonale Symmetrie aufzuweisen schienen, beobachtete Artini im Mikroskop, daß die quadratischen (001)-Schnitte entlang der Diagonalen in vier deutlich zweiachsige Sektoren unterteilt waren, die durch Rotation um [001], die scheinbare vierzählige Symmetrieachse, ineinander überführbar waren^[184]. Auch bemerkte er, daß die Abweichung von der Einachsigkeit nur geringfügig und unterschiedlich ausgeprägt war „come spesso accade nelle sostanze otticamente anomale“.*

Wir stellten fest, daß die aus Ether, Chloroform oder Benzol gewonnenen Kristallplättchen ausnahmslos die von Artini beschriebene Zwillingsbildung aufweisen (Abb. 25). Die



Abb. 25. Gestuftes Plättchen von DCDNB (Diagonale: 0.24 mm, Dicke am Rand des hellen Quadrats im Zentrum: 0.024 mm). Das Plättchen wurde innerhalb von 5 min durch Verdampfen von CHCl₃ erhalten; die Aufnahme entstand in [001]-Richtung mit gekreuzten Polarisatoren und einem Rot-Filter ($\gamma = 45^\circ$). In diesem Reinkristall entstehen die Sektoren durch nichtstatistische Orientierungsfehlordnung eines Chlor- und eines Nitrosubstituenten.

aus Röntgenbeugungsdaten von drei Sektoren eines einzelnen Plättchens verfeinerten Gitterparameter ergaben eine scheinbar orthorhombische Zelle, bei der die Hauptachsen benachbarter Sektoren jeweils um 90° um c gedreht waren^[185]. Oberflächlich betrachtet erklärt das Fehlen einer vierzähligen Symmetrie die Zweiachsigkeit und löst das Problem der Anomalie. Daß die Kristalle Mehrfachzwillinge bilden, mag vielleicht nicht überraschen, aber warum bilden

* wie es häufig bei optisch anomalen Substanzen der Fall ist

sie Zwillinge nach genau diesem Muster? Die genauere Analyse offenbart einen neuartigen Zwillingsbildungsmechanismus, der beispielhaft ist für die Art von molekularer Erkennung während des Kristallwachstums, die unserer Meinung nach für die meisten optischen Anomalien ursächlich ist.

Für DCDNB wurde eine geordnete Kristallstruktur in der Raumgruppe $P_{2_1}2_12_1$ bis zu einem R -Faktor von 0.087 verfeinert. Diese orthorhombische Raumgruppe unterscheidet sich von der tetragonalen Gruppe $P4_32_1$ durch das Fehlen zweizähliger Drehachsen nahe der C2-C5-Verbindungsachse im Molekül. 5-Chlor-1,2,3-trinitrobenzol (CTNB, siehe Schema 1), ein DCDNB-Analogon, bei dem das Chloratom in 1-Stellung durch eine Nitrogruppe ersetzt ist, wodurch das Molekül eine zweizählige Drehachse erhält, kristallisiert in der Tat in der Raumgruppe $P4_32_1$, isomorph zu DCDNB^[186]. Könnte ein im Wachstum befindlicher DCDNB-Kristall nicht zwischen dem Chloratom in 3-Stellung und der Nitrogruppe in 1-Stellung unterscheiden, so würden die Moleküle bezüglich der Drehung um die C2-C5-Verbindungsachse völlig ungeordnet, d.h. statistisch in den Kristall eingebaut; die zusätzliche effektive Molekülsymmetrie hätte einen wirklich tetragonalen Kristall zur Folge.

Die genaue Untersuchung der Restelektronendichte nach der Verfeinerung der $P_{2_1}2_12_1$ -Struktur ergab Signale, die mit einer solchen Unordnung konsistent sind. Da auch andere Kristalle Fehlordnungen aufweisen, die auf einem Stellungstausch von Nitro- und Chlorsubstituenten beruhen^[187], überrascht es nicht, daß DCDNB Schwierigkeiten mit der richtigen Anordnung dieser Gruppe hat. Wir haben an allen vier normalerweise in der Raumgruppe $P_{2_1}2_12_1$ symmetrieverknüpften Gitterplätzen das Maß an Unordnung getrennt verfeinert und konnten mit diesem Fünf-Parameter-Modell eine erheblich bessere Übereinstimmung mit den Röntgenbeugungsdaten eines nicht verzuwilligten Kristallfragments erzielen ($R = 0.065$). Das Modell ergab, daß die seltener Molekülorientierung zu erheblichen, von Gitterplatz zu Gitterplatz verschiedenen Anteilen vorliegt (32, 31, 15 und 18 %, jeweils $\pm 1\%$).

Die Ursache dieser Besetzungsunterschiede, durch die die Symmetrie auf $P1$ reduziert wird, liegt in Unterschieden beim Einbau der gelösten Moleküle in die verschiedenen „symmetrieverknüpften“ Gitterplätze während des Wachstums dieses Kristallfragments begründet. Diese Unterschiede lassen sich veranschaulichen, indem man die Orientierung der Moleküle in einer der vier Molekülschichten untersucht, die in Richtung von [001], der angenähert vierzähligen Schraubenachse der Elementarzelle, gestapelt sind. Abbildung 26 a zeigt fünf Moleküle in einer Schicht, wobei die Identität der Substituenten in 1- und 3-Stellung (Cl oder NO_2) nicht festgelegt ist. Diese Moleküle lassen sich durch a - und b -Translationen ineinander überführen. Das Quadrat im Zentrum von Abbildung 26 b symbolisiert ein wachsendes Kristallplättchen, die vier umgebenden Trapezoide stellen die vier durch Anlagerung von Molekülen an den Seiten des Quadrats entstandenen Wachstumssektoren dar, die schließlich einen größeren Kristall ergeben. Die Schattierungen der Kreise, die die 1- und 3-ständigen Substituenten symbolisieren, zeigen die mittlere Molekülorientierung innerhalb eines jeden Sektors an. Das Verhältnis von dunkler zu heller Fläche innerhalb eines Kreises gibt an, mit welchem Verhältnis von NO_2 - zu Cl-Substituenten die jeweilige Stelle besetzt

ist. Die Anordnung der 1- und 3-ständigen Substituenten im zentralen Quadrat ist für die folgende Betrachtung bedeutungslos, daher sind sie so dargestellt, als seien sie rein statistisch orientiert, d.h. ein heller Halbkreis für die Chlor- und ein dunkler Halbkreis für die Nitrofunktion.

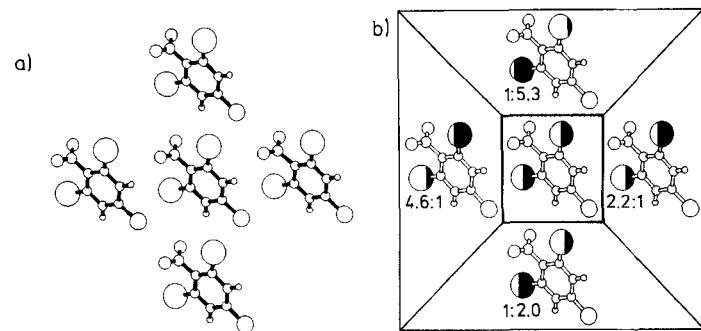


Abb. 26. a) Räumliche Anordnung benachbarter und durch a - oder b -Translation ineinander überführbarer Moleküle in einer Schicht eines DCDNB-Kristalls. Die angenähert vierzählige kristallographische Schraubenachse steht senkrecht zur Papierebene, die angenähert zweizählige molekulare Symmetrieebene verbindet den 2-Nitrosubstituenten oben links mit dem 5-Chlorsubstituenten unten rechts. Die 1- und 3-ständigen Substituenten sind durch große, nicht näher spezifizierte Kugeln symbolisiert. b) Mittlere Molekülorientierung in den trapezförmigen Wachstumssektoren eines makroskopischen Kristalls. In der Realität ist das Quadrat im Zentrum, das den Keim darstellt, erheblich kleiner. Das durchschnittliche Cl/NO_2 -Besetzungsverhältnis ist für jeden Sektor angegeben.

Im unteren und im rechten Sektor sind die Chloratome in einem Verhältnis von ca. 2:1 bevorzugt zur Wachstumsfläche des zentralen Quadrats gerichtet. An der oberen und der linken Kante hingegen werden die Moleküle in einem Verhältnis von ca. 5:1 mit der umgekehrten Orientierung angelagert, d.h. der Kontakt der Nitrogruppe mit der Wachstumsfläche ist bevorzugt. Anscheinend nähern sich die Moleküle in der Lösung der unteren und der rechten Fläche bevorzugt so, daß ihre 1-Cl-Substituenten in Richtung der 5-ständigen Chloratome der Oberflächenmoleküle zeigen, wohingegen die Anlagerung an die obere und die linke Fläche so geschieht, daß der 3- NO_2 -Substituent des gelösten Teilchens auf die 2-ständige Nitrogruppe des Oberflächenmoleküls gerichtet ist. Der Nitro-Nitro-Kontakt scheint hierbei stärker zu sein als der Cl-Cl-Kontakt (ca. 5:1 gegenüber ca. 2:1). Diese naive Vorstellung läßt die Rolle der Moleküle in benachbarten Schichten und die spezifische Struktur der Wachstumsstellen auf der Kristalloberfläche (Stufen, Kerbstellen usw.) völlig außer acht^[188]. Auch das Lösungsmittel wird nicht berücksichtigt. Diese zusätzlichen Faktoren müssen für die Erklärung der kleinen Unterschiede zwischen der oberen und der linken bzw. der unteren und der rechten Fläche sicherlich herangezogen werden.

Innerhalb der Molekülschicht von Abbildung 26 ist der resultierende Kristall in vier den Kern umgebende Wachstumssektoren unterteilt. Die Unterteilung erfolgt entlang diagonaler Linien durch die Ecken des wachsenden quadratischen Plättchens. Wie in Abbildung 26 b gezeigt, hat jeder Sektor eine charakteristische Verteilung von Chlor- und Nitrosubstituenten auf die Position 1. Durch denselben Mechanismus entsteht dasselbe Muster auch in den anderen drei Molekülschichten der Elementarzelle, nur daß jede Schicht gegenüber ihren Nachbarn durch die vierzählige Schraubenachse, die durch das Zentrum des ursprünglichen Quadrats

verläuft, verdreht ist. So liegt unter dem 1:2.0-Sektor (vorne oben in Abbildung 27, unten in Abb. 26) ein 4.6:1-Sektor, d.h. diese Schicht ist im Gegenuhrzeigersinn um 90° gegen die oberste Schicht gedreht. Darauf folgt eine um 180° gedrehte Schicht (1:5.3-Sektor vorne). Vervollständigt wird die Zelle durch eine um 270° gegen die oberste Schicht gedrehte Schicht (2.2:1-Sektor vorne). Die vier Sektoren des makroskopischen dreidimensionalen Kristalls sind identische Sätze von vier jeweils in derselben Reihenfolge gestapelten, aber von Sektor zu Sektor um eine Schicht versetzten unterschiedlichen Populationen (Abb. 27). Die scheinbare Rotation von Sektor zu Sektor resultiert einfach aus der Vertauschung von Molekülpopulationen, in denen das Verhältnis, in dem eine bestimmte Gitterstelle von Chlor- und Nitrofunktionen besetzt ist, jeweils größer oder kleiner 1 ist. Die Molekülgerüste sind hierbei im gesamten mehrfach verzwilligten Kristall gleich orientiert.

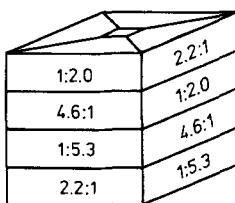


Abb. 27. Die perspektivische Seitenansicht eines Stapels von vier aufeinanderfolgenden DCDNB-Schichten zeigt die Abfolge der in den einzelnen Sektoren und Schichten vorhandenen Cl/NO_2 -Besetzungsverhältnisse in Position 1. In benachbarten Wachstumssektoren eines makroskopischen Kristalls sind die Populationen jeweils um eine Schicht versetzt; dies entspricht dem Vorliegen einer echten vierzähligen Schraubenachse im Kristall, die durch die Mitte des Quadrats geht.

Es besteht eine Analogie zwischen dem selektiven Einbau fehlgeordneter Moleküle in reinem DCDNB und vielen Fällen, in denen der selektive Einbau von Fremdstoffen zu optisch anomalen Einlagerungsmischkristallen führt. Zur Erhöhung dieser Analogie stellte S. H. Tolbert CTNB-Mischkristalle mit einem Anteil von ca. 15 % 5-Brom-1,2,3-trinitrobenzol oder 1-Brom-5-chlor-2,3-dinitrobenzol her. CTNB ist isomorph zu DCDNB und weist eine echte vierzählige Symmetrie auf^[189]. Beide Einlagerungsmischkristalle waren optisch anomale, und in beiden Fällen zeigten röntgenographische Untersuchungen einzelner Wachstumssektoren eine unsymmetrische Verteilung des Br-Substituenten, durch den sich Gast- und Wirtmolekül unterscheiden. Zwischen 1 und 27 % der Gitterplätze, die im reinen Wirkristall symmetrieverknüpft wären, sind mit Bromatomen besetzt. Wie erwartet, sind die Gitterplätze mit hoher Br-Besetzung von der am Sektorenwachstum beteiligten Kristallfläche weggerichtet.

4. Die aktuelle wissenschaftliche Bedeutung optischer Anomalien

4.1. Die Herausforderung der Kristallsynthese

Eine der großen Herausforderungen der modernen Chemie ist die Entwicklung von Methoden zur Synthese supramolekularer Strukturen, die ein Assoziat vieler Einzelmoleküle sind. Die Molekulkristalle sind wohlbekannte und bedeutende Vertreter dieses Strukturtyps. Da die nicht-kovalenten Wechselwirkungen, die einen Molekulkristall zusammenhalten, schwächer und weniger gerichtet sind als die

kovalenten Bindungskräfte zwischen den Atomen und Atomgruppen innerhalb eines Moleküls, überrascht es nicht, daß die Methodik der kontrollierten Kristallsynthese weit hinter der der Molekulsynthese herhinkt.

Die Entwicklung verlässlicher Verfahren zur Kristallsynthese ist eine wichtige Aufgabe, denn häufig bestimmen Kristallhabitus und Struktur der Elementarzelle wesentliche chemische und physikalische Eigenschaften kommerziell bedeutender Festkörper, von Pharmazeutica bis zu Sprengstoffen, von Bauteilen für die nichtlineare Optik und integrierte Schaltkreise bis zu photographischen Emulsionen. Optisch anomale Kristalle können hierbei aus zwei Gründen hilfreich sein: Zum einen kann man an ihnen den Mechanismus des Kristallwachstums besonders einfach studieren, zum anderen zeigen sie neue Wege der Maßschneiderung kristalliner Mikrostrukturen auf, und zwar sowohl auf der Ebene der Wachstumssektoren als auch auf der der Elementarzellen.

Vor gut zwanzig Jahren prägte Schmidt den Begriff des „Crystal Engineering“ als des Festkörperanalogs der Syntheseplanung^[190]. Viele Konzepte der Molekulsynthese in der flüssigen Phase sind auch auf die kontrollierte Herstellung von Kristallen anwendbar. Tabelle 2 enthält eine Gegenüberstellung einiger analoger Konzepte. Drei Beispiele seien herausgegriffen: 1. Wachstumsstellen, an denen neue

Tabelle 2. Einige Analogien zwischen Molekül- und Kristallsynthese.

Molekulsynthese	Kristallsynthese
Synthesestrategie	Crystal Engineering
Aufbau kovalenter Bindungen	Aufbau nichtkovaler Wechselwirkungen
reaktive Zwischenstufen	Wachstumsstelle
Kettenstart	Keimbildung
Kettenfortpflanzung	Wachstum
Kettenabbruch	„Vergiftung“
Chemospezifität	selektive Auswahl der einzubauenden Gastverbindung
Regiospezifität	Veränderung des Kristallhabitus
Stereospezifität	räumliche Fehlstellenverteilung
optische Aktivität	Doppelbrechung

Moleküle in die Kristalloberfläche eingebaut werden, spielen eine Rolle bei der Bildung nichtkovaler Wechselwirkungen, die der Rolle reaktiver Zwischenstufen bei der Bildung kovalenter Bindungen gleichkommt. 2. Die Bildung eines Kristallisationskeimes oder das Entstehen eines Schraubenfehlers oder einer Kerbstelle auf einer Kristalloberfläche entspricht dem Start einer Radikalkettenreaktion. 3. Lagert sich ein Moleköl an eine Kerbstelle an und erzeugt so eine neue Kerbstelle, so entspricht dies der Kettenfortpflanzung. Will man mehr darüber erfahren, wie sich das Kristallwachstum steuern läßt, so wird eine Hauptaufgabe die Bestimmung von Struktur und Eigenschaften solcher Fehlstellen sein.

Beim Wachstum von Rein- und Mischkristallen kennt man einige Arten von Spezifität, die in analoger Form auch bei der Molekulsynthese angestrebt werden. So entspricht der Chemospezifität die Wahl zwischen dem Einbau eines Wirtmoleküls und einer oder mehrerer Gastspezies in einen wachsenden Kristall. Die Reinigung durch Umkristallisation ist ein bekanntes und drastisches Beispiel für diese Art von Spezifität. Die Anlagerung von Molekülen an bestimmte Flächen, die den Kristallhabitus festlegen, ist der Regiospezifität analog. Der Einbau eines Fremdmoleküls auf einen

oder mehrere symmetrieverknüpfte Gitterplätze des Wirts, wie im Fall der optisch anomalen Kristalle, ist mit der Stereospezifität vergleichbar^[5, 7, 191].

Wie bereits im Fall der Molekülsynthese wird ein auf der sorgfältigen Untersuchung typischer Fälle beruhendes besseres Verständnis der Mechanismen die Entwicklung neuer Kristallsynthesemethoden erleichtern. Bei mechanistischen Untersuchungen kann die Doppelbrechung in Mischkristallen eine ähnliche Rolle spielen wie die optische Aktivität bei den klassischen Untersuchungen der Lösungsschemie – sie ist eine dauerhafte optische Aufzeichnung des Reaktionsablaufs. Optisch anomale Kristalle sind ein ideales Werkzeug zur mechanistischen Untersuchung des Kristallwachstums, da sich der Wachstumsverlauf einzelner Sektoren mit einem Polarisationsmikroskop aus ihrer Doppelbrechung leicht ablesen lässt. Hierzu einige Beispiele: Während der Kristall in Abbildung 2 in quadratischer Form aus seinem Zentrum herausgewachsen ist, entstand der Kristall in Abbildung 28 a aus einem Keim an der unteren Kante, wobei sich die Moleküle in der blauen Region an der rechten Fläche und die in der gelben Region an der oberen Fläche anlagerten. Der Kristall in Abbildung 28 b ist auf sehr komplexe Weise entstanden; dabei bildeten sich die blauen Gebiete durch Wachstum an horizontalen, die gelben durch Wachstum an vertikalen Flächen. Abbildung 28 c zeigt einen Kristall, der aus mindestens fünf zu unterschiedlichen Zeitpunkten aktiven Keimen entstanden ist; vier der Keime wuchsen in Richtung der Kristallvorderseite, der dem Zentrum am nächsten gelegene Keim hingegen in Richtung der Kristallrückseite. Die erhöhte Doppelbrechung in den Randzonen der Kristalle in Abbildung 28 d, die einen Bilderrahmen-Effekt hervorruft, deutet auf eine Änderung des Kristallisierungsmechanismus hin.

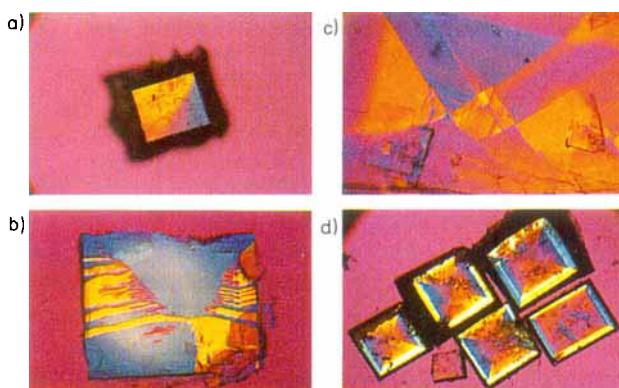


Abb. 28. Kristalltäfelchen mit eigenartiger Sektorenbildung. a) Bis(11-bromundecanoyl)peroxid, verunreinigt mit 15 % der analogen Verbindung, bei der ein endständiger Bromsubstituent durch eine Methylgruppe ersetzt ist (11-Bromundecanoyl-lauroylperoxid). Obwohl die rechteckige Form durch einen aus dem Zentrum herausgewachsenen sehr dünnen Kristall festgelegt worden sein könnte, entstand der größte Teil der Verdickung aus einem Kristallkeim nahe dem linken unteren Eck. b) Reines 11-Bromundecanoyl-lauroylperoxid aus Aceton/CHCl₃. Die gebogenen Streifen lassen ein sehr komplexes Kristallwachstum erkennen. c) Dieselbe Peroxidmischung wie in Abbildung 2. Dieser Kristall entstand aus mindestens fünf Keimen, die in verschiedenen Tiefen des Kristalls liegen und somit zu verschiedenen Zeiten aktiv waren. d) Reines 11-Bromundecanoyl-11'-iodundecanoylperoxid. Die Ursache des Bilderrahmen-Effekts ist noch nicht restlos geklärt.

Die Doppelbrechung zeigt nicht nur, welche Fläche während des Wachstums einer bestimmten Region aktiv war, sondern auch welche Symmetrie die Wachstumsstelle auf-

wies und wie wirksam sie bei der Ordnung der Fehlstellen war. Bei der Untersuchung von Einlagerungsmischkristallen kann man sich die Verunreinigung als „Indikator“ vorstellen, dessen Einlagerung die Wachstumsgeschichte des Wirtkristalls aufzeigt. Im Prinzip ist in jedem Einlagerungsmischkristall die gleiche Information enthalten, jedoch überdeckt die starke Doppelbrechung des Wirtgitters normalerweise den kleinen Beitrag der unsymmetrisch verteilten Defekte. Bei isotropen oder optisch einachsigen Wirkristallen lassen sich die Effekte von Verunreinigungen störungsfrei beobachten.

4.2. Das Entwerfen von Kristallen mit Symmetrieverlust

Optisch anomale Kristalle sind bei organischen und anorganischen Substanzen gang und gäbe und wurden sogar in Gesteinsproben vom Mond entdeckt^[192]. Sie sind immer dann zu erwarten, wenn die Wachstumskinetik zu einer Nichtgleichgewichtsverteilung von Fehlstellen in einem hochsymmetrischen Kristall führt. Man sollte die Struktur von Mischkristallen und fehlgeordneten Kristallen immer unter diesem Aspekt betrachten. Selbst wenn ein Einkristall, wie im Fall von DCDNB, eine hohe Symmetrie zu haben scheint, kann es leicht sein, daß einzelne Wachstumssektoren zur Raumgruppe mit der niedrigsten Symmetrie, P1, gehören. Diese Erkenntnis steht mit einem allgemeinen Prinzip für das Entwerfen kristalliner Materialien in Beziehung: Die Symmetrie lässt sich selektiv durch den Einbau von Fremdstoffen reduzieren. Diese Symmetriereduktion könnte sich für die Entwicklung neuer technischer Werkstoffe als nützlich erweisen, insbesondere für Anwendungen in der nicht-linearen Optik^[193], wo eine hohe Symmetrie schädlich sein kann. Ein besseres Verständnis der Oberflächentopographie und der Mechanismen des Kristallwachstums sollte die Entwicklung und Synthese von Mischkristallen mit maßgeschneiderten Mischstrukturen ermöglichen.

4.3. Die Untersuchung der Molekülorientierung

Ist die optische Anomalie eines Reinkristalls auf eine räumliche Ausrichtung fehlgeordneter Wirtmoleküle zurückzuführen, die keine Gleichgewichtsverteilung ist, so könnte es eine bestimmte Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur geben, bei der sich die Moleküle umorientieren und so eine statistische, symmetrisch verteilte Ausrichtung erlangen. Man könnte die damit verbundene Änderung der Doppelbrechung dazu nutzen, die Kinetik der Molekülorientierung leichter zu beobachten – und auch in kleineren Kristallregionen, als es mit vielen spektroskopischen Verfahren möglich ist.

4.4. Der Mechanismus der Zwillingsbildung

Die genaue Ursache der Bildung von Kristallzwillingen ist noch kaum verstanden^[194]. Manchmal wird als Ursache das Wachstum mehrerer Kristalle aus einem Keim angenommen, der eine höhere Symmetrie als die einzelnen Kristallite aufweist^[194, 195]. Das kann jedoch nicht für DCDNB gelten, denn schneidet man einen Keim aus einem einzelnen Sektor

eines DCDNB-Kristallzwillings und gibt ihn in eine übersättigte Lösung von DCDNB in Chloroform, so wachsen aus ihm vier Sektoren mit denjenigen optischen Vorzugsrichtungen, die mit dem in Abschnitt 3.2.2 erläuterten Mechanismus vorhergesagt werden. Im Fall von DCDNB ist die Zwillingsbildung eine natürliche Folge der Wachstumskinetik und nicht eines besonderen Ereignisses oder zufälligen Fehlers. Wegen seiner Allgemeingültigkeit sollte dieser Mechanismus noch weiter untersucht werden.

4.5. Molekulare Erkennung

Gegenwärtig wird intensiv der Frage nachgegangen, auf welche Weise die schwachen intermolekularen Kräfte das gegenseitige Erkennen der Komponenten eines Assoziats ermöglichen. Da die optischen Anomalien symptomatisch für den Zusammenbruch des Erkennungsprozesses während der Kristallisation sind, sollte man durch eine sorgfältige Untersuchung dieser Erscheinung zu wertvollen Informationen über die intermolekularen Kräfte und den Mechanismus der molekularen Erkennung gelangen.

Mit dem Polarisationsmikroskop erhält man Informationen über die mittlere Molekülorientierung in Bereichen in der Größenordnung von Mikrometern. Auch die Standard-Röntgenbeugungsverfahren ergeben nur räumliche Mittelwerte, beispielsweise die Cl/NO₂-Verhältnisse in Abbildung 26. Detailliertere Erkenntnisse über die molekulare Erkennung lassen sich aus der Analyse der diffusen Röntgenstreustrahlung gewinnen, da diese Informationen über spezifische kurzreichende Paarkorrelationen liefert. Die diffuse Streuung gibt Auskunft über die bedingte Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmter Nachbar eines gegebenen fehlgeordneten Moleküls ebenfalls fehlgeordnet ist, statt nur über die globale Wahrscheinlichkeit, mit der die Moleküle an gemittelten Gitterplätzen fehlgeordnet vorliegen. Nach Vorarbeiten von Flack und Glazer^[196] konnte Welberry in den letzten fünfzehn Jahren bedeutende theoretische und experimentelle Beiträge zur Untersuchung der Nahordnung in Molekülkristallen mit Hilfe der diffusen Streuung leisten^[197]. Er stellt fest, daß lokale Paarkorrelationen die durchschnittlichen Ausrichtungswahrscheinlichkeiten, die durch die normale Bragg-Streuung ermittelt werden, häufig um das Zwei- bis Vierfache übertreffen^[198]. Optisch anomale Reinkristalle wie DCDNB, deren Wachstumssektoren leicht erkannt und getrennt untersucht werden können, sollten für diese Methode besonders gut geeignet sein.

4.6. Der Nutzen des Polarisationsmikroskops

Die moderne Forschung an optisch anomalen Kristallen zeigt den Nutzen des Polarisationsmikroskops ebenso deutlich auf^[199], wie es bereits die Untersuchungen im 19. Jahrhundert taten. Noch vor fünfzig Jahren war das Mikroskop als wichtigstes Werkzeug in der Chemie allgemein anerkannt, und jeder Student mußte den richtigen Umgang damit lernen. Obwohl die Mikroskopie auf manchen Gebieten, z.B. in der Polymerchemie, bei der Untersuchung von Flüssigkristallen oder in der forensischen Chemie, noch eingesetzt wird, hat sie durch das Aufkommen neuer analytischer Verfahren und die beherrschende Rolle der flüssigen Phase in

der Grundlagenforschung ihren Platz in den meisten Lehrplänen eingebüßt. McCrone hat sich hartnäckig für den verstärkten Einsatz des Polarisationsmikroskops in der Analytik ausgesprochen^[200], und durch das wachsende Interesse am Festkörper könnte es zu einer Renaissance dieser Methode, insbesondere auch bei den Organikern kommen.

Obwohl es 20- bis 200mal billiger ist als eines der neueren Meßinstrumente zur Untersuchung von Festkörpern, ist das Mikroskop ideal, um sich von transparenten Proben einen Eindruck zu verschaffen, insbesondere wenn die Proben inhomogen sind. Häufig ist der Einsatz der Mikroskopie zur Identifizierung derjenigen Festkörperdomänen, die man mit anderen Methoden detaillierter untersuchen sollte, unerlässlich. Wird nicht durch Verwendung eines Mikroskops sichergestellt, daß ein homogener Wachstumssektor untersucht wird, sind die aus der Röntgenbeugung ermittelten Kristallstrukturen häufig irreführend, da sie der Mitteilung über mehrere Domänen entsprechen können. Beim Einsetzen eines Kristalls zur spektroskopischen Untersuchung läßt sich die Gitterorientierung mit dem Mikroskop unter Umständen ebenso zuverlässig ermitteln wie durch Röntgenbeugung. Obwohl die Mikroskopie hierbei erheblich rascher zu verlässlichen Ergebnissen führt, enthalten moderne Forschungsberichte in der Regel keine Angaben über die Doppelbrechung von Kristallen.

Wie kein anderes Experiment eröffnen Beugungsmethoden den Zugang zu quantitativer Strukturinformation auf atomarer Ebene. Dennoch sollte man anmerken, daß viele optische Anomalien in Mineralen auf der speziellen Anordnung von Al- und Si-Atomen im Gitter beruhen. Solche Anomalien sind im Mikroskop leicht zu erkennen, für Röntgenstrahlen hingegen fast unsichtbar. Zwar sind diese Al/Si-Ordnungsstrukturen mit der Festkörper-NMR-Spektroskopie oder der Neutronenbeugung detektierbar; in beiden Fällen sind jedoch etwa 10⁷ mal größere Proben nötig als für die Mikroskopie. Die Verbesserung einfacher physikalischer Modelle zur Vorhersage der elektrischen Molekül-polarisierbarkeit wäre ein wesentlicher Beitrag dazu, die Mikroskopie leichter zu quantitativen Messungen in der organischen Festkörperchemie nutzen zu können^[201].

Besonderen Dank für ihren Beitrag zu dieser Arbeit schulden wir Sarah Tolbert, Steven Bertman und Randall Carter. Mit Rat und tatkräftiger Hilfe standen uns zur Seite: Jay Ague, Fred Allen, Paul Bartholomew, Donald Bloss, Jack Dunetz, Angelo Gavezzotti, Richard Gilardi, Frank Herbstein, Meir Lahav, Antonio Lasaga, Leslie Leiserowitz, John Longhi, Paul Moore, George Rossman, Danny Rye und Horace Winchell sowie David Blocher, Ellen Faller und John Toscano. Finanzielle Unterstützung wurde uns durch den Petroleum Research Fund der American Chemical Society (22712-AC4,6), die National Science Foundation (DMR-8203662) sowie die Forschungslaboratorien von Merck, Sharp und Dohme zuteil. Zusätzliche Unterstützung erhielt J.M.M. durch das Office of Naval Research (N00014-89-K-0437) und in Form einer Jacob-und-Erna-Michael-Gastprofessur am Weizmann Institut of Science, Israel.

Eingegangen am 16. Januar 1991 [A 850]
Übersetzt von Dipl.-Chem. Thomas Mager, Würzburg

[1] D. Brewster, *Philos. Mag.* **1835**, 7, 245.

[2] D. Brewster, *Trans. R. Soc. Edinburgh* **1823**, 9, 139.

[3] D. Brewster, *Trans. R. Soc. Edinburgh* **1831**, 11, 273.

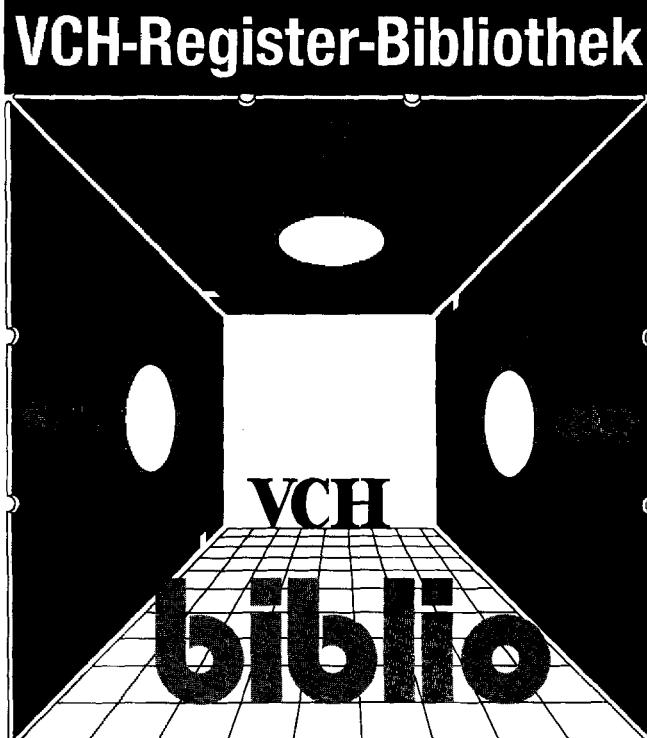
- [4] a) N. H. Hartshorne, A. Stuart, *Crystals and the Polarising Microscope*, 4. Aufl., Edward Arnold, London, 1970; b) [4 a], S. 122–124.
- [5] J. M. McBride, S. B. Bertman, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 342; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 331.
- [6] L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, I. Weissbuch, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Top. Stereochem.* **1986**, *16*, 1; M. Vaida, L. J. W. Shimon, Y. Weisinger-Lewin, F. Frolov, M. Lahav, L. Leiserowitz, R. K. McMullan, *Science (Washington)* **1988**, *241*, 1475.
- [7] J. M. McBride, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 377.
- [8] Die Frühgeschichte der Kristallographie ist beschrieben in a) J. G. Burke, *Origins of The Science of Crystals*, University of California Press, Berkeley, 1966; b) J. G. Burke in *Toward a History of Geology* (Hrsg.: C. J. Schneer), MIT Press, Cambridge, 1969, S. 62–77.
- [9] S. H. Mauskopf, *Trans. Am. Philos. Soc.* **1976**, *66*, 5.
- [10] In seinem späteren Leben verließ Steno die Naturwissenschaften und wurde zum Priester geweiht. Er wird vermutlich der einzige Kristallograph bleiben, der seligesprochen wurde. C. C. Albritton, Jr., *The Abyss of Time*, Jeremy P. Tarcher, Los Angeles, 1986, S. 40.
- [11] N. Steno, *The prodromus of Nicolaus Steno's dissertation concerning a solid body enclosed by process of nature within a solid body* (übersetzt von J. G. Winter) Macmillan, London, 1916.
- [12] M. A. Cappeller, *Prodromus Crystallographie de Crystallis Improprie sic dictis Commentarium*, Heinrich Rennovard Wyssing, Luzern, 1723 (übersetzt von K. Mieleitner, München, 1922).
- [13] C. Linnaeus, *Systema naturae*, L. Slavii, Holmiae, Schweden, 1768.
- [14] A. G. Werner, *On the External Character of Minerals* (übersetzt von A. V. Carozzi), University of Illinois Press, Urbana, USA, 1962.
- [15] J. B. L. Romé de l'Isle, *Essai de crystallographie*, Didot Jeune, Paris, 1772.
- [16] R. J. Häuy, *Traité de Minéralogie*, C. Louis, Paris, 1801.
- [17] Siehe [8 a], S. 89–93.
- [18] H. H. Wollaston, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1809**, *99*, 253.
- [19] 1830 schließlich entdeckte J. F. C. Hessel, daß die äußeren Kristallformen mit den heutigen 32 Punktgruppen übereinstimmen (*Krystallometrie oder Krystallonomie und Krystallographie*, Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1897), doch noch lange Zeit, nachdem Bravais in den fünfziger Jahren des letzten Jahrhunderts über ähnliche Befunde berichtet hatte, fand Hessels Werk keine Beachtung.
- [20] E. Bartholinus, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1670**, *5*, 2039.
- [21] C. Huygens, *Treatise on Light* (übersetzt von S. Thompson), Macmillan, Chicago, 1912.
- [22] J. J. Bernhardi, *J. Chem. Phys. Gehlen* **1807**, *4*, 230.
- [23] E. Malus, *Mém. Phys. Chim. Soc. Arcueil* **1809**, *2*, 143.
- [24] Für eine Beschreibung der Entdeckung siehe F. Arago, *Biographies of Distinguished Men* 2, (übersetzt von W. H. Smyth, B. Powell, R. Grant), Longman, Brown, Green, London 1857, S. 117–170.
- [25] Zwar erkannte Malus das Phänomen der Polarisierung; sein Naturverständnis beruhte jedoch auf dem Selektionismus (die Wellentheorie des Lichts war noch nicht entwickelt). Er glaubte, daß Licht aus Bündeln einzelner mit Polarität versehener Strahlen zusammengesetzt sei und daß sich das Phänomene der Polarisierung durch eine komplizierte Strahlentastik erklären ließe. Siehe J. Buchwald, *The Rise of the Wave Theory of Light*, The University of Chicago Press, Chicago, 1989, S. 41–67.
- [26] F. Arago, *Mém. Inst. Paris* **1811**, *11*, 93–134. Heute wissen wir, daß dieses Phänomen darauf beruht, daß sich die Polarisierbarkeiten, Brechungsindizes und Geschwindigkeiten der senkrecht zueinander polarisierten Lichtkomponenten innerhalb des Kristalls unterscheiden. Bei der Wiedervereinigung beim Verlassen des Kristalls weisen die beiden Wellen daher einen wellenlängenabhängigen Gangunterschied auf, so daß verschiedene Farben in unterschiedlichem Maß elliptisch polarisiert sind.
- [27] D. Brewster, *Trans. R. Soc. Edinburgh* **1812**, *6*, 184.
- [28] J.-B. Biot, *Mém. Inst. Paris* **1812**, *13*, 1.
- [29] D. Brewster, *Trans. R. Soc. Edinburgh* **1815**, *7*, 29.
- [30] D. Brewster, *Edinburgh Philos. J.* **1823**, *9*, 361; Vgl. auch: *ibid.* **1821**, *5*, 217, 218.
- [31] D. Brewster, *Edinburgh Philos. J.* **1819**, *1*, 8.
- [32] D. Brewster, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1818**, *108*, 199.
- [33] J.-B. Biot, *Mém. Acad. Sci. Inst. Fr.* **1818**, *3*, 177.
- [34] A. V. Shubnikov, *Principles of Optical Crystallography*, Consultants Bureau, New York, 1960, S. 54–61.
- [35] a) R. Brauns, *Die Optischen Anomalien der Krystalle*, S. Hirzel, Leipzig, 1891. b) Eine detailliertere Geschichte der Untersuchungen optischer Anomalien zwischen 1815 und 1841 findet sich in [35 a], S. 5–56.
- [36] D. Brewster, *Trans. R. Soc. Edinburgh* **1818**, *8*, 155.
- [37] D. Brewster, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1830**, *120*, 93.
- [38] D. Brewster, *Philos. Mag. Ser. 4* **1853**, *6*, 371.
- [39] D. Brewster, *Trans. Cambridge Philos. Soc.* **1822**, *2*, 1.
- [40] A. N. Winchell, *Elements of Optical Mineralogy*, 4. Aufl. Wiley, New York, 1951, S. 394.
- [41] W. H. Taylor, S. Náray-Szabó, *Z. Kristallogr.* **1931**, *57*, 146.
- [42] Verfeinerte Strukturparameter, basierend auf Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten, sind zu finden in a) A. A. Colville, C. P. Anderson, *Am. Mineral* **1971**, *56*, 1222; b) G. Y. Chao, *ibid.* **1971**, *56*, 1234; c) E. Prince, *ibid.* **1971**, *56*, 1243.
- [43] Die letztgenannte Substitution erfordert zur Ladungskompensation noch zusätzliche Änderungen. Der Ersatz von CaF durch AlO wurde vorgeschlagen: M. R. Balsare, *Mineral. Mag.* **1969**, *37*, 288. [155] und [157] enthalten moderne analytische Daten.
- [44] Das Hydroxid-H-Atom scheint ebenfalls auf der vierzähligen Achse zu liegen; siehe [42 c].
- [45] A. D. Morrison-Low, J. R. R. Christie, „*Martyr of Science*“: Sir David Brewster 1781–1868, Royal Scottish Museum, Edinburgh, 1984.
- [46] D. Brewster, *Trans. R. Soc. Edinburgh* **1834**, *12*, 519.
- [47] D. Brewster, *Edinburgh Philos. J.* **1819**, *1*, 1.
- [48] D. Brewster, *Trans. R. Soc. Edinburgh* **1823**, *9*, 317.
- [49] J. J. Berzelius, *Nouveau Système de Minéralogie*, Méquignon-Marvis, Paris, 1819.
- [50] J. J. Berzelius, *An Attempt to Establish a Pure Scientific System of Mineralogy by the Application of the Electro-Chemical Theory and the Chemical Proportions* (übersetzt von J. Black), Baldwin and Blackwood, London, 1814.
- [51] J. J. Berzelius, *Edinburgh Philos. J.* **1822**, *7*, 1.
- [52] D. Brewster, *Edinburgh Philos. J.* **1822**, *7*, 12.
- [53] J. J. Berzelius, *Poggendorff's Ann. Phys. Chem.* **1830**, *19*, 305.
- [54] Siehe [35 a], S. 17.
- [55] J. F. W. Herschel, *Vom Licht* (übersetzt von E. Schmidt), J. G. Cotta, Stuttgart, 1831, S. 630.
- [56] a) Biot unterstützte die Auffassung, daß Newton verrückt geworden war, als er sich im Alter ernsthaft mit der Theologie zu beschäftigen begann. Brewster verteidigte Newton im zweiten Band seiner *Memoirs of the Life, Writings and Discoveries of Sir Isaac Newton* (Edinburgh, 1855) vehement gegen diese Behauptungen. Vgl. [45], S. 53–56. b) Im Alter von 72 Jahren kehrte Biot selbst formal zur katholischen Kirche zurück, einer Institution, die Brewster verdammt hatte. Siehe M. Crossland, *The Society of Arcueil*, Harvard University Press, Cambridge, 1967, S. 93.
- [57] J.-B. Biot, *Traité de Physique IV*, Ch. Derville, Paris, 1816, S. 573.
- [58] a) D. Brewster, *A Treatise on Optics*, Longman, Brown, Green, and Longmans, London, 1853; b) [58 a], S. 280.
- [59] J.-B. Biot, *Mémoire sur la polarisation lamellaire* (*Mém. Acad. Sci. Inst. Fr. 2^{me} Ser.* **1842**, *18*, 539–725).
- [60] Siehe [58 a], S. 279.
- [61] a) J.-B. Biot, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1841**, *12*, 967; b) *ibid.* **1841**, *13*, 391.
- [62] Siehe [61 a], S. 973.
- [63] Siehe [58 a], S. 279–283.
- [64] Siehe [58 a], S. 346.
- [65] a) V. Ronchi, *The Nature of Light*, Harvard University Press, Cambridge, 1970; b) [65 a], S. 231–260.
- [66] Siehe [65 a], S. 99–107; Vgl. auch E. Frankel, *Jean-Baptiste Biot: The Career of a Physicist in Nineteenth Century France* (Dissertation, Princeton University, 1972, S. 234–256).
- [67] Siehe [61 a], S. 979.
- [68] J.-B. Biot, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1846**, *23*, 909.
- [69] L. Pasteur, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1848**, *26*, 304.
- [70] M. L. Frankenheim, *Die Lehre von der Kohäsion umfassend die Elastizität der Gase, die Elastizität und Kohärenz der flüssigen und festen Körper und die Kristallkunde*, August Schulz, Breslau, 1835.
- [71] M. L. Frankenheim, *Ann. Phys. Chem.* **1860**, *111*, 31.
- [72] Siehe [35 a], S. 22.
- [73] H. Marbach, *Ann. Phys. Chem.* **1885**, *170*, 412.
- [74] W. Wertheim, *Ann. Phys. Chem.* **1852**, *86*, 325; *ibid.* **1852**, *87*, 498.
- [75] Für biographische Daten siehe G. Wyrouboff, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* **1894**, *17*, 241; A. de Lapperon, *Ann. Mines. Mem. 9^{me} Ser.* **1895**, *7*, 267.
- [76] A. Bravais, *On the Systems Formed by Points Regularly Distributed on a Plane or in Space* (übersetzt von A. J. Shaler), Crystallographic Society of America, 1949.
- [77] E. Mallard, *Ann. Mines. Mem. 7^{me} Ser.* **1876**, *10*, 60.
- [78] Siehe [77], S. 65–66.
- [79] Siehe [77], S. 121–122.
- [80] D. Brewster, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1814**, *104*, 397, 436; *ibid.* **1815**, *105*, 1.
- [81] a) D. Brewster, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1815**, *105*, 60; b) *ibid.* **1816**, *106*, 156; *ibid.* **1830**, *120*, 87, c) *Trans. R. Soc. Edinburgh* **1818**, *8*, 218, 354.
- [82] E. Reusch, *Ann. Phys. Chem.* **1867**, *208*, 618.
- [83] Für biographische Daten siehe F. von Wolff, *Centralbl. Mineral. A* **1907**, 640.
- [84] F. Klocke, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paläontol.* **1880**, *I*, 53.
- [85] F. Klocke, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paläontol.* **1881**, *II*, 249.
- [86] A. Ben-Sauda: *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paläontol.* **1882**, *I*, 41.
- [87] A. Ben-Sauda, *Beitrag zu Einer Theorie der Optischen Anomalien der Regulären Krystalle*, National Druckerei, Lissabon, 1894.
- [88] C. Klein, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paläontol.* **1885**, *II*, 237; *ibid.* **1887**, *I*, 223.
- [89] A. Fock, *An Introduction to Chemical Crystallography* (übersetzt von W. J. Pope), Clarendon Press, Oxford, 1895, S. 164–165.
- [90] F. Klocke, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paläontol.* **1881**, *I*, 204; vgl. auch [85].
- [91] C. Klein, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paläontol.* **1884**, *I*, 253.
- [92] F. Rinne, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paläontol.* **1885**, *II*, 19.
- [93] L. Ditscheiner, *Sitzungsber. Kais. Akad. Wiss. Wien*, **1860**, *43*, 229.

- Brauns wandte später ein, daß es schwierig sein dürfte, auf diese Weise eine hohe Symmetrie nachzuahmen, da die gleichzeitige Kompensation bei allen Wellenlängen sehr unwahrscheinlich sei. Siehe auch [35a], S. 26.
- [94] R. Brauns, *Neues Jahrb. Mineral. Paläontol.* 1883, II, 102.
- [95] R. Brauns, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paläontol.* 1885, I, 96; *Dissertation*, Universität Marburg, 1885.
- [96] R. Brauns, *Was wissen wir über die Ursachen der optischen Anomalien?* (Habilitation), Verein der preussischen Rheinlande und Westfalen, 1887, S. 510.
- [97] Siehe [35a], S. 257–258.
- [98] A. Ben-Saude, *Die Wahrscheinlichen Ursachen der Anomalien Doppelbrechung der Krystalle*, National Druckerei, Lissabon, 1896. Als Übersicht siehe R. Brauns, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paläontol. Ref.* 1897, II, 249. Für eine frühere Kritik siehe R. Brauns, *ibid.* 1895, I, 1, 133.
- [99] E. Mallard, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* 1886, 9, 54.
- [100] R. Brauns, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paläontol.* 1887, I, 47.
- [101] P. Groth kommentierte Mallards Abhandlung in *Z. Kristallogr.* 1877, 6, 309.
- [102] P. Groth, *Physikalische Kristallographie*, Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1876, (4. Aufl. 1905).
- [103] Siehe [35a], S. 55.
- [104] E. Mallard, *Traité de cristallographie géométrique et physique*, Paris, 1879–1884.
- [105] F. Wallerant, *Cristallographie*, C. Béranger, Paris, 1909, S. I. Wallerants Buch war in der Absicht entstanden, einige der Anliegen des verlorengangenen Bandes zu behandeln, es enthielt jedoch nicht jene Polemik gegen den deutschen Blickwinkel, die man von Mallard hätte erwarten können.
- [106] G. Wyrouboff, *Mineral. Mag. J. Mineral. Soc.* 1894, 10, 828.
- [107] A. Johanssen, *Manual of Petrographic Methods*, McGraw-Hill, New York, 1918, S. 510–514.
- [108] Des Cloizeaux (1878, 1889), Mallard (1879, 1892), G. Friedel (1881), Bertrand (1886, 1901), Jannettaz (1887) und Wyrouboff (1891, 1902); ebenso Wallerant (1899, 1905, 1916, 1930).
- [109] Siehe den Nachruf von F. Zirkel, *Centralbl. Mineral.* 1912, 513.
- [110] Zwischen 1847 und 1911 schrieb diese Gesellschaft 14 Wettbewerbe auf dem Gebiet der Mathematik und der Naturwissenschaften aus.
- [111] Siehe [35a], S. iv.
- [112] Für biographische Daten siehe *Festband Reinhard Brauns* (E. Kaiser, E. Lehmann, H. Schneiderholm, O. Weigel, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paläontol. Beilage-Band* 1931, 64, iv–xxii).
- [113] J. W. von Goethe, *Vier Jahreszeiten*, Werkstätten der Stadt Halle, Burg Giebichenstein, 1937.
- [114] Siehe [35a], S. 57.
- [115] C. M. Viola, *Grundzüge der Kristallographie*, Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1904, S. 269–274; M. Bauer, *Lehrbuch der Mineralogie*, E. Schweizerbart, Stuttgart, 1904, S. 325–328; F. Pockels, *Lehrbuch der Kristallopptik*, B. G. Teubner, Stuttgart, 1906, S. 488–490; A. Johanssen, *Manual of Petrographic Methods*, McGraw-Hill, New York, 1918, S. 508–514; G. Tschermak, *Lehrbuch der Mineralogie*, Alfred Hölder, Wien, 1921, S. 256–260; E. S. Dana, *A Textbook of Mineralogy*, J. Wiley, New York, 1932, S. 329–332; P. Ramdohr, *Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie*, Ferdinand Enke, Stuttgart, 1948, S. 179–181; *History of Science in the Nineteenth Century* (Hrsg.: R. Taton; übersetzt von A. J. Pomerans), Basic Books, New York, 1961, S. 313.
- [116] F. Wallerant, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* 1914, 37, 44.
- [117] Mindestens drei Dissertationen am Mineralogischen Institut in Göttingen hatten zuvor bereits anomale organische Kristalle zum Thema (J. Zingel, 1883; H. Söffing, 1883, und O. Heintze, 1884), aber ihre Natur und manchmal sogar die Molekülstrukturen blieben unklar. Es handelte sich unter anderem um Methylbenzylhydroxamsäure eine Mischung aus para-Dinitrotoluidin und $C_9H_{10}N_4O_6$, Biphenyldodecachlorid sowie „Traubenzuckerchlornatrium“. Siehe C. Klein, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paläontol.* 1885, II, 237.
- [118] J. Martin, *Beiträge zur Kenntnis der optischen Anomalien einaxiger Krystalle* (Dissertation, Universität Göttingen, 1890); J. Martin, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paläontol. Beilage-Band* 1891, 7, 1. Kommentiert von J. Beckenkamp, *Z. Kristallogr.* 1892, 21, 138.
- [119] G. Wyrouboff, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* 1890, 13, 94.
- [120] H. A. Miers, *Mineral. Mag. Abstr.* 1887, 7, 177.
- [121] E. S. Fedorov, *Zap. Ross. Mineral. Ova. Ser. 2*, 1891, 28, 345.
- [122] A. Schoenflies, *Kristallsysteme und Kristallstruktur*, Leipzig, 1891.
- [123] W. J. Pope, *J. Chem. Soc.* 1935, 1328.
- [124] W. Barlow, *Nature* 1883, 29, 186, 205. Vgl. auch die Anmerkungen des Herausgebers in *Crystal Form and Structure* (Hrsg.: C. J. Scherer), Dowden, Hutchison and Ross, Stroudsburg, PA, 1976, S. 54–55.
- [125] Obwohl Barlow die Beiträge von Federov und Schoenflies kannte, bezog er seine Strukturvorschläge auf die unvollständige Raumgruppensymmetri-Theorie von Leonhard Sohncke (*Entwicklung einer Theorie der Kristallstruktur*, Leipzig, 1879).
- [126] W. Barlow, *Sci. Proc. R. Soc. Dublin* 1897, 8, 620–665.
- [127] Siehe [126], S. 624.
- [128] Siehe [126], S. 663.
- [129] W. G. Burgers, *Proc. R. Soc. London* 1927, A 116, 553.
- [130] J. W. Gruner, *Am. Mineral.* 1934, 19, 112.
- [131] F. Rinne, *Centralbl. Mineral. A* 1925, 225; *ibid.* 1927, 1; siehe auch F. Rinne, *Z. Kristallogr.* 1926, 63, 236.
- [132] B. Gossner, O. Kraus, *Z. Kristallogr.* 1928, 68, 595.
- [133] a) R. Hocart, *Contribution à l'étude de quelques cristaux à anomalies optiques (dissertation)*, Universität Strasbourg, Paris, 1934; b) *Bull. Soc. Fr. Mineral.* 1934, 57, 5–125.
- [134] F. Pockels, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paläontol. Beilage-Band* 1893, 38, 217.
- [135] Siehe [133b], S. 18–19.
- [136] Siehe [133b], S. 125.
- [137] Siehe [133b], S. 7.
- [138] A. Neuhaus, *Z. Kristallogr.* 1943, 105, 195.
- [139] G. Will, *Fortschr. Mineral.* 1977, 54, 1.
- [140] *Science Citation Index*, Institute for Scientific Information, Philadelphia, PA, USA.
- [141] a) *Dictionary of Scientific Biography*, Vol. 13, (Hrsg.: C. C. Gillispie), Charles Scribner's, New York, 1970, S. 242; b) W. E. Garner, *J. Chem. Soc.* 1952, 1961; c) G. Masing, *Ber. Disch. Chem. Ges.* 1940, 73, 25.
- [142] Zusammengestellt in G. Tammann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1919, 107, 107ff, und in *Die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung*, L. Voss, Leipzig, 1919. Siehe Anmerkungen in W. Fraenkel, *Naturwissenschaften* 1920, 8, 161.
- [143] G. Tammann, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math-Phys. Kl.* 1917, 2, 216.
- [144] R. Brauns, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paläontol. Ref.* 1919, 262.
- [145] L. S. Hollister, *Am. Mineral.* 1970, 55, 742; E. Dowty, *ibid.* 1976, 61, 460; J. Paquette, R. J. Reeder, *Geology* 1990, 18, 1244.
- [146] F. D. Bloss, *Crystallography and Crystal Chemistry*, Holt, Rinehart, and Winston, New York, 1971, Kap. 10.
- [147] M. A. Carpenter, *Phys. Chem. Mineral.* 1986, 13, 119.
- [148] Siehe [4a], S. 321–322.
- [149] J. B. Parise, C. Cuff, F. H. Moore, *Mineral. Mag.* 1980, 43, 943.
- [150] G. R. Rossman, R. D. Aines, *Am. Mineral.* 1986, 71, 779.
- [151] F. M. Allen, P. R. Buseck, *Am. Mineral.* 1988, 73, 568.
- [152] Y. Takeuchi, N. Haga, S. Umizu, G. Sato, *Z. Kristallogr.* 1982, 158, 53.
- [153] M. Akizuki, I. Sunagawa, *Mineral. Mag.* 1978, 42, 453.
- [154] M. Akizuki, *Am. Mineral.* 1987, 72, 645.
- [155] T. G. Sahama, *Mineral. Mag.* 1965, 34, 406. Da seine Probe keine Basisflächen aufwies, fehlt in seiner Schicht der zentrale einachsige Sektor.
- [156] I. Kostov, *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* 1975, 123, 128.
- [157] M. Akizuki, H. Konno, *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* 1985, 151, 99.
- [158] Die Mikrosondenanalyse wurde von P. Bartholomew, Department of Geology and Geophysics, Yale University, durchgeführt.
- [159] J. H. Donnay, H. M. Ondik, *Crystal Data, Determinative Table*, 3. Aufl., US Department of Commerce, National Bureau of Standards, and Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1972, 1973. M. W. Porter, R. C. Spiller, *The Barker Index of Crystals*, W. Heffer, Cambridge, 1956.
- [160] P. Groth, *Chemische Kristallographie*, Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1906–1919.
- [161] G. Wyrouboff, *Bull. Soc. Mineral. Fr.* 1884, 7, 86; siehe auch H. Klapper, *J. Cryst. Growth* 1971, 10, 13.
- [162] O. Tietze, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paläontol.* 1899, II, 21.
- [163] G. A. Jeffrey, R. A. Ward, P. E. Pfeffer, K. B. Hicks, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 2128.
- [164] Raumgruppe I4. Drei Generationen von Beugungsuntersuchungen an Pentaerythrit sind zu finden in F. J. Llewellyn, E. G. Cox, T. H. Goodwin, *J. Chem. Soc.* 1937, 883; J. Nitta, T. Watanabé, *Nature* 1937, 140, 365; J. Hvoslef, *Acta Crystallogr.* 1958, 11, 383; R. Shiono, D. W. J. Cruickshank, E. G. Cox, *ibid.* 1958, 11, 389; D. Eilerman, R. Rudman, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1979, 35, 2458; M. F. C. Ladd, *ibid.* 1979, 35, 2375.
- [165] Häufig vorkommende Verunreinigungen werden diskutiert in T. J. Simons, R. L. DeSilva, D. E. Creasy, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 1976, 26, 30; B. Clatworthy, S. Rehmatullah, A. B. A. Wahab; D. E. Creasy, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (1979) 1982, 32, 518.
- [166] R. L. Carter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [167] D. Eilerman, R. Lippman, R. Rudman, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1983, 39, 263.
- [168] Raumgruppe P1, $a = 12.075$, $b = 27.054$, $c = 24.584 \text{ \AA}$, $\alpha = 131.22^\circ$, $\beta = 119.35^\circ$, $\gamma = 63.53^\circ$. R. L. Carter, B. Kahr, J. M. McBride, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [169] H. Traube, *Sitzungsber. K. Preuss. Akad. Wiss.* 1895, 10, 198; *Z. Kristallogr.* 1898, 30, 403.
- [170] H. Traube, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paläontol. Beilage-Band* 1897/1898, 11, 624. Es ist unklar, welches Äpfelsäuresalz optisch anomale Kristalle lieferte. Eine spätere Publikation von Traube (*Z. Kristallogr.* 1898/1899, 31, 160) deutet darauf hin, daß es sich um das Mg-Salz handelt.
- [171] L. K. Templeton, D. H. Templeton, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1978, 34, 368.
- [172] L. Bohaty, R. Fröhlich, *Z. Kristallogr.* 1983, 164, 291.
- [173] J. M. Adams, R. W. H. Smith, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1974, 30, 2191.
- [174] Die Drehung des Lichts ist bei zweiaxisigen Kristallen wegen der gleichzeitigen Umwandlung von linearer in elliptische Polarisierung schwierig zu beobachten. Bei einachsigen Täfelchen kann man leichter entlang der

- optischen Achse messen, d.h. in der Richtung, in der das Licht linear polarisiert bleibt.
- [175] A. Des Cloizeaux, *Ann. Phys.* **1857**, *102*, 474.
- [176] G. Wyrouboff, *Bull. Soc. Mineral. Fr.* **1884**, *7*, 10.
- [177] $a = b = 7.61$, $c = 62.0 \text{ \AA}$.
- [178] Ein aus EtOH erhaltenes Pentahydrat wurde ebenfalls untersucht, es ist aber möglicherweise mit dem Dehydratisierungsprodukt nicht identisch. C. Bakhouen, J. C. Schoone, J. M. Bijvoet, *Acta Crystallogr.* **1951**, *4*, 275.
- [179] A. V. Jagannadham, *Z. Kristallogr.* **1957**, *108*, 457; A. Prakash, *ibid.* **1965**, *122*, 272.
- [180] B. Kahr, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [181] G. Smulevich, M. P. Marzocchi, *Stud. Biophys.* **1984**, *104*, 105; *Chem. Phys.* **1985**, *94*, 99; *ibid.* **1986**, *105*, 159.
- [182] Die Gitterplatzsymmetrie der Moleküle in den Täfelchen ist C_1 , die der Nadeln ist unbekannt.
- [183] Wir danken Dr. K. Valentine von der Princeton University für die ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren und Dr. Bruce Hawkins von der NSF Regional NMR Facility an der Colorado State University für die ^1H -CRAMPS-NMR-Spektren.
- [184] E. Artini, *Rend. R. Ist. Lomb. Sci. Lett.* **1907**, *11*, 1024.
- [185] $a = 6.775(8)$, $b = 6.805(7)$, $c = 19.06(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.08(8)$, $\beta = 90.05(6)$, $\gamma = 89.98(5)^\circ$. B. Kahr, J. M. McBride, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [186] $a = b = 6.7815(5)$, $c = 19.386(2) \text{ \AA}$. (Raumgruppe $C2/c$) 1,3,5-Trichlor-2-nitrobenzol dagegen ist nicht isomorph zu DCDNB und CTNB. B. Kahr, S. H. Tolbert, J. M. McBride, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [187] Pentachlornitrobenzol: I. Tanaka, F. Iwasaki, A. Aihara, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 1546; *p*-Chlornitrobenzol: T. C. W. Mak, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 1078.
- [188] Andere Beobachtungen deuten darauf hin, daß Kontakte zwischen Nitrogruppen zwischen den Schichten nicht nur die schraubensymmetrische Schichtung festlegen, sondern auch durch einen indirekten Mechanismus das Kontaktmuster innerhalb einer jeden Schicht.
- [189] B. Kahr, J. M. McBride, S. H. Tolbert, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [190] G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *27*, 647.
- [191] H. E. Buckley, *Crystal Growth*. Wiley, New York, 1952.
- [192] U. B. Marvin, J. W. Carey, M. M. Lindstrom, *Science* **1990**, *243*, 925.
- [193] *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals* (Hrsg.: D. S. Chemla, J. Zyss), Academic Press, New York, 1987; D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 637-651; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 690-703; I. Weissbuch, M. Lahav, L. Leiserowitz, G. R. Meredith, H. Vanherzele, *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 114.
- [194] M. Senechal, *Comput. Math. Appl. B* **1986**, *12*, 565.
- [195] H. P. Zeck, *Nature (London) Phys. Sci.* **1972**, *238*, 47.
- [196] H. D. Flack, A. M. Glazer, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1970**, *266*, 559ff.
- [197] T. R. Welberry, *Rep. Prog. Phys.* **1985**, *48*, 1543, zit. Lit.
- [198] T. R. Welberry, J. Siripitayananon, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1987**, *43*, 97; T. R. Welberry, R. D. G. Jones, J. Epstein, *ibid.* **1982**, *38*, 1518.
- [199] Neuere Beschreibungen der Verwendung des Polarisationsmikroskops finden sich in F. D. Bloss, *An Introduction to the Methods of Optical Crystallography*, Holt, Rinehart, and Winston, New York, 1961; W. C. McCrone, L. B. McCrone, J. G. Delly, *Polarized Light Microscope*, 8. Aufl., Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, USA, 1978; und [4a].
- [200] W. McCrone, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 77; F. W. McLafferty, *ibid.* **1990**, *23*, 63.
- [201] S. S. Batsanov, *Refractometry and Chemical Structure* (übersetzt von P. P. Sutton), Consultants Bureau, New York, 1961.

ACHTUNG ACHTUNG ACHTUNG

Die letzte Chance, 30.– DM zu sparen! Die Gültigkeit des Subskriptionspreises für das 30-Jahre-Aufsatzzregister wurde bis zum 31. Januar 1992 verlängert. Danach kann das Register nur noch für 98.– DM erworben werden.



Die elektronische Version des Registers können Sie auf allen MS-DOS-fähigen PC's lesen. Sie wird mit dem Recherche-Modul der bewährten Literaturverwaltung VCH-Biblio vertrieben.

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker

30-Jahre-Aufsatzzregister - gedruckt und auf Diskette -

Die Aufsätze der Angewandten Chemie gehören zu den meistzitierten Chemieveröffentlichungen eines Jahres, und viele sind Klassiker der Chemicliteratur geworden. Seit dreißig Jahren erscheinen sie zudem auf Deutsch und Englisch. Dieses Jubiläum und der Wunsch, den Zugriff auf diese wichtigen Dokumente der rasanten Entwicklung unseres Fachs zu erleichtern, waren der Auslöser für ein 30-Jahre-Aufsatzzregister. Dieses Register, das zugleich Wörter- und Geschichtsbuch ist, bietet Ihnen:

1. Ein Verzeichnis aller Autoren mit Kennzeichnung der Hauptautoren und Angabe des Aufsatztitels in Englisch.
2. Ein englisches Stichwortregister mit den Hauptautoren als Schlüsselinformation.
3. In beiden Teilregistern die vollständige Information über Erscheinungsjahr sowie erste und letzte Seitenzahl des Aufsatzenes in der deutschen und der englischen Ausgabe.

Die elektronische Version des Registers können Sie auf 5-1/4-Zoll- und 3-1/2-Zoll-Disketten erhalten.

Wenn Sie sofort bestellen, sparen Sie ca. 30 %, denn bis zum 31. Januar 1992 gilt der Subskriptionspreis von DM 68.– (plus Versandkosten). Bestellen Sie bitte telefonisch oder schriftlich bei der Redaktion oder bei VCH, Software und Datenbanken, Postfach 101161, W-6940 Weinheim, Tel. 06201/6 02-271, Telefax 06201/6 02-328.