

# Die chemische Kristallographie vor der Röntgenbeugung\*\*

Krešimir Molčanov\* und Vladimir Stilinović\*

Chiralität · Festkörper · Kristallographie ·  
Optische Aktivität · Wissenschaftsgeschichte

Zum hundertsten Jahrestag der ersten  
Kristallstrukturbestimmung  
(durch Bragg im Jahr 1913) sowie  
Professor Biserka Kojić-Prodić  
zum 75. Geburtstag und  
Professor Branko Kaitner  
zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Kristallstrukturbestimmung von Natriumchlorid im Jahr 1913,<sup>[1]</sup> die der Entdeckung der Beugung von Röntgenstrahlen an Kupfersulfat-Einkristallen durch Max von Laue folgte,<sup>[2]</sup> sowie die Postulierung des Braggschen Gesetzes<sup>[3]</sup> ein Jahr zuvor markieren den Beginn eines neuen Zeitalters der Festkörperchemie und der Kristallographie.<sup>[4]</sup> In den folgenden 100 Jahren erlangte die Röntgenbeugung eine so überragende Bedeutung für das Studium des kristallinen Zustandes, dass die Begriffe „Kristallographie“ und „Röntgenkristallographie“ (d.h. die Untersuchung von Kristallstrukturen mittels Röntgenbeugung) heute synonym sind. Die Kristallographie umfasst aber ein viel größeres Gebiet, das noch zahlreiche andere Methoden beinhaltet (unter denen die Röntgenbeugung aber wahrscheinlich die wichtigste ist). Die Kristallographie ist auch bedeutend älter als die Röntgenbeugung, und ihre Ursprünge reichen nicht nur bis zum Beginn der modernen Wissenschaften, sondern sogar bis in die Antike zurück.

Von der Mineralogie ausgehend, hat die Kristallographie während der vergangenen hundert Jahre die Physik und sämtliche Zweige der Chemie – Strukturchemie oder einfach eine Molekülstruktur wären ohne Röntgenbeugung schwer denkbar – und zuletzt die Biologie durchdrungen. Die Kristallographie war aber schon immer ein integraler Bestandteil der Chemie. Ein Charakterzug der modernen Chemie ist der Zusammenhang zwischen den makroskopischen (Volumen-)Eigenschaften einer Substanz und ihrem mikroskopischen (Atom-, Molekül-)Aufbau.

Dieser Essay soll nicht die Geschichte der Kristallographie bis 1912 darstellen (neben dem „klassischen“ Buch über die chemische Kristallographie von P. Groth aus dem frühen 20. Jahrhundert existieren zu diesem Thema einige neuere Arbeiten<sup>[5]</sup>),<sup>[6]</sup> sondern einen Überblick geben über bestimmte Gebiete, auf denen die frühe Kristallographie die Entwicklung der Chemie wesentlich beeinflusst hat. Wir beschreiben die Entwicklung von Schlüsselkonzepten der Chemie, deren Ursprünge auf Kristalle und die makroskopische Kristallographie zurückgehen.

## Proto-Kristallographie

*„Let us examine a crystal. We are at once interested by an equality between the sides and between the angles of one of its faces: the equality of the sides pleases us; that of the angles doubles the pleasure. On bringing to view a second face in all respects similar to the first, this pleasure seems to be squared; on bringing to view a third it appears to be cubed, and so on. I have no doubt indeed, that the delight experienced, if measurable, would be found to have exact mathematical relations such as I suggest; that is to say, as far as a certain point, beyond which there would be a decrease in similar relations.“*

Edgar Allan Poe (1809–1849), *Rationale of Verse*, 1843.

Die Beschäftigung mit Kristallen ist viel älter als die Wissenschaft, und scheinbar sogar noch älter als die Menschheit. Die vermutlich frühesten „Kristallographen“ gehörten zur Spezies *Homo erectus* und sammelten Quarzkristalle, mit denen sie Werkzeuge herstellten, die man im Zhoukoudian-Höhlensystem (China) zusammen mit 250 000–700 000 Jahre alten Steinwerkzeugen und Steinfragmenten gefunden hat.<sup>[7]</sup> Einige der Kristalle, an denen keine Gebrauchsspuren nachweisbar waren, könnten auch als Zeremonien- oder Schmuckobjekte gedient haben. Auch in Indien sind Quarzkristalle in der Singi-Talav-Höhle (300 000–150 000 Jahre alt) gefunden worden.<sup>[8]</sup> In vorgeschiedlicher Zeit wurden verschiedene kristalline Minerale als Edelsteine gesammelt. Kristalle waren Teil des Alltagslebens und fanden deshalb auch in frühen Texten und sogar in religiösen Schriften Erwähnung.<sup>[9]</sup>

[\*] Dr. K. Molčanov  
Department of Physical Chemistry  
Rudjer Bošković Institute  
Bijenička 54, HR-10000 Zagreb (Kroatien)  
E-Mail: kmolcano@irb.hr

Dr. V. Stilinović  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
University of Zagreb  
Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb (Kroatien)  
E-Mail: vstilinovic@chem.pmf.hr

[\*\*] Wir danken Dr. Dalibor Milić, Prof. Nenad Judaš (Universität Zagreb) und den Gutachtern für Vorschläge und die kritische Lektüre des Manuskripts.

Das Wort Kristall ist abgeleitet vom altgriechischen Wort κρύσταλλος („Eis“ oder „Bergkristall“, d. h. Quarz; eine damals übliche Bezeichnung für durchsichtige Feststoffe),<sup>[10]</sup> das wiederum von κρύος (Frost) abstammt.<sup>[10]</sup> Im antiken Griechenland hielt man Bergkristall für sehr hart gefrorenes Eis. Dieser Glauben hatte während der ganzen Antike und selbst noch im Mittelalter und in der Renaissance Bestand. Es gab sogar einen angeblichen Nachweis – in Bergkristallen wollte man Wassertropfen gefunden haben. Man war sich dieser Sache so sicher, dass sie sogar als Metapher diente. Der römische Dichter Claudius Claudianus (gestorben um 404) verfasste nicht weniger als sechs Gedichte, in denen es um das in Kristallen enthaltene Wasser geht.<sup>[11,12]</sup>

In der Antike hatte man nur eine recht vage Vorstellung von Kristallen und Mineralen, und sie werden nur in wenigen erhaltenen Quellen erwähnt. Das Meisterwerk der antiken Naturwissenschaft, *De rerum natura*<sup>[13,14]</sup> des Titus Lucretius Carus (Lukrez), enthält eine Liste von Feststoffen, Diamant, Quarz (Korund), Eisen sowie Messing, die nach ihrer Härte geordnet sind und deren Eigenschaften auf ihre atomare Zusammensetzung zurückgeführt werden. Im Hauptwerk Plinius des Älteren mit dem Titel *Naturalis historia* findet sich einiges, das man als Proto-Mineralogie und Proto-Kristallographie ansehen kann.<sup>[15,16]</sup> Fasziniert von den perfekten glatten Flächen der Quarzkristalle, beschrieb Plinius den Kristallhabitus von vier Edelsteinen, die in der Natur häufig als Einkristalle anzutreffen sind: Quarz („crystallus“), „Regenbogenstein“ („iris“, wahrscheinlich eingefärbter Quarz mit Verunreinigungen), Diamant („adamas“) und Beryll („smaragdus“). Die Kristalle beschrieb er als „hexagonal“ und „hexaedrisch“ („sexangula figura“, „sexangulus laterbius“ usw.), allerdings existierte noch kein allgemeingültiger Begriff für Kristalle.

Das Mittelalter trug nur wenig zum kristallographischen Wissen bei. Die Abhandlungen *Pirotechnia* von Vannoccio

Biringuccio (1540)<sup>[17]</sup> und *De Re Metallica* von Georg Bauer (Agricola; 1556) stellten die bis dahin bedeutendsten Beiträge seit der Antike dar.<sup>[18,19]</sup> In der *Pirotechnia* beschreibt Biringuccio viele Kristalle recht genau und hebt ihre Perfektion hervor. Alaunkristalle sind „dicke Quadrate mit wunderschönen Ecken, die wie große Diamanten aussehen“, und Pyritkristalle sind „kleine Würfel (...) die so perfekt sind, dass kein Zeichner ihre Ecken mit irgend einem Instrument genauer oder besser zeichnen könnte.“ Er gibt auch eine detaillierte Beschreibung von Kristallisationsmethoden für die Reinigung von Erzen wie (grünes) Vitriol und Alaun. Dieser kluge Beobachter der Natur und Technik kritisiert die Leichtgläubigkeit von Alchemisten und anderen „Philosophen“, die nur aus Büchern abschrieben anstatt selbst zu beobachten. Bei den Edelsteinen, denen er recht fantastische Eigenschaften zuschreibt, erliegt er allerdings genau diesem Fehler selbst.<sup>[20]</sup> Auch bei Agricola, der in den meisten technischen Dingen sorgfältig ist, finden sich noch einige der alten Mythen wie etwa der Glaube, dass Magnetit mithilfe von Knoblauch entmagnetisiert werden könne.<sup>[16]</sup>

Einer der letzten Beiträge, die der wissenschaftlichen Kristallographie vorausgingen (wenn auch nicht zeitlich, siehe unten), war die Klassifikation der Minerale durch den großen Systematiker Carl Nilsson Linnaeus, Baron von Linné, in dessen Meisterwerk *Systema Naturae*.<sup>[21]</sup> Minerale werden, wie Pflanzen und Tiere, in Klassen, Ordnungen, Familien und Gattungen eingeteilt, wobei jedes Mineral einen Namen erhält, der sich wie die Linnéschen Tier- und Pflanzennamen aus zwei Wörtern zusammensetzt. In diesem System gibt es drei Mineralklassen: *Petrae* (Gesteine), *Minerae* (Erze) und *Fossilia* (Fossilien). Die meisten (makro)kristallinen Materialien werden den Erzen zugerechnet, von denen drei Ordnungen existieren: *Salia* (Salze, einschließlich der meisten durchsichtigen Kristalle), *Sulphura* (Sulfure, einschließlich Bernstein, Erdöl und Sulfide) und *Mercuralia* (Mercurialien, Metalle).<sup>[22]</sup> Die Linnésche Klassifikation hat keinen Bezug zur chemischen Zusammensetzung oder zu den kristallographischen Regeln und könnte als eine historische Kuriosität abgetan werden, hätte sie nicht auch eine wichtige Folge gehabt. Linnés Buch weckte nämlich das Interesse eines jungen französischen Priesters namens René Just Haüy für die Mineralogie, und was sich hieraus entwickelte, wird in den nächsten Abschnitten geschildert.

## Winkelmessungen – die Geburt einer Wissenschaft

„Ein Experiment ist eine Frage der Wissenschaft an die Natur, und die Messung ist die Antwort.“

Max Planck, *Wissenschaftliche Autobiographie*, 1949

Jedes moderne Lehrbuch der Kristallographie beginnt gewöhnlich mit der Aussage, dass bei Kristallen einer festen chemischen oder mineralischen Spezies die Winkel zwischen zwei äquivalenten Flächen konstant und für diese Spezies charakteristisch sind. Dieses Grundgesetz der Kristallographie wird oft als die erste wissenschaftliche Aussage innerhalb der Kristallographie angesehen. Es dauerte fast zweitausend Jahre, ehe man diese für uns heute selbstverständliche Tat-



Vladimir Stilinović wurde 1982 in Kroatien geboren und promovierte 2010 bei Branko Kaitner an der Universität Zagreb. Er ist Senior Researcher und Assistenzdozent am Fachbereich Chemie, Fakultät für Naturwissenschaften und Mathematik der Universität Zagreb. Schwerpunkte seiner Forschung sind Strukturchemie, die Chemie molekularer Feststoffe, Kristall-Engineering und Phasenübergänge in Festkörpern.



Krešimir Molčanov wurde 1978 in Zagreb, Kroatien, geboren und promovierte 2008 bei Biserka Kojić-Prodić an der Universität Zagreb. Er arbeitet am Rudjer-Bošković-Institut in Zagreb und hat sich auf die chemische Kristallographie spezialisiert. Zu seinen Forschungsinteressen zählen Kristall-Engineering, intermolekulare Wechselwirkungen, Radikale in Feststoffen und die Stereochemie.

sache erkannt hatte. Kristalle einer gegebenen Substanz können sich in ihrer Gesamtgestalt unterscheiden, und das gleiche nahm man auch in Bezug auf ihre Flächenwinkel an. Noch 1564 behauptete Conrad Gessner, dass sich „ein Kristall von einem anderen in seinen Winkeln und also in seiner Gestalt unterscheidet“.<sup>[23]</sup> Um aber die tatsächliche Situation zu erkennen, bedurfte es eines scharfen Naturbeobachters, wie Nils Stensen einer war.

Stensen (besser bekannt unter seinem latinisierten Namen Nicolaus Steno), Sohn eines Kopenhagener Goldschmiedes, hatte Medizin studiert<sup>[24]</sup> und bereits einen wichtigen Beitrag zur Erforschung der menschlichen Anatomie geleistet. Bedingt durch das Handwerk seines Vaters, interessierte er sich nicht nur für Medizin, sondern auch für Minerale (Edelsteine, Fossilien usw.). Er verließ seine dänische Heimat 1661 und gelangte über die Niederlande und Frankreich im Jahr 1666 schließlich nach Italien. Bei Livorno wurde im gleichen Jahr ein riesiger weiblicher Hai gefangen, und Stensen durfte den Kopf des Tieres sezieren. Dabei fiel ihm auf, dass die Haifischzähne gewissen Objekten ähnelten, die in Gesteinen vorkommen und die damals als *Glossopetrae* (Zungensteine) bezeichnet wurden. In ihnen erkannte er nun versteinerte Haifischzähne. Das führte zu der Frage, wie es möglich ist, dass ein fester Körper (ein Haifischzahn oder ein Kristall) in einen anderen festen Körper (ein Stein) hineingelangt.<sup>[25]</sup> Sein Interesse an Kristallen galt nahezu ausschließlich dem Bergkristall. Trotz dieser Beschränkung entfalteten seine Schlussfolgerungen eine erhebliche Wirkung. Er stellte fest, dass sich Kristalle aus winzigen Partikeln entwickeln, auf die laufend neue Schichten aufwachsen, wodurch auf den Kristallen feinen Rillen entstehen. Kristalle waren deshalb keineswegs von Anfang an da, sondern sind gewachsen und tun dies bis heute. Die zweifellos wichtigste Aussage aber war, dass sich die Kristallflächen von Kristall zu Kristall in ihrer Anzahl und relativen Größe zwar unterscheiden, doch die Winkel zwischen äquivalenten Flächen unveränderlich sind („*In plano axis laterum et numerum et longitudinem varie mutari, non mutatis angulis*“)<sup>[26]</sup> – das berühmte Grundgesetz der Kristallographie.<sup>[27]</sup>

Man würde vermuten, dass eine so allgemeingültige Aussage über die Winkelkonstanz auf der minutiösen Vermessung sehr vieler Einzelkristalle beruhe. Tatsächlich erwähnt Stensen eine solche Kristallvermessung überhaupt nicht. Hatte er einen Apparat dafür, dessen Erwähnung er für unnötig hielt oder gelangte er zu seinen Schlussfolgerungen einfach nur durch Beobachtung und philosophische Beobachtungen?<sup>[28]</sup>

Allerdings war die Kristallwinkelmessung damals bereits bekannt. 1665 berichtete Robert Hooke in seinem Meisterwerk *Micrographia* über viele Beobachtungen, die er mithilfe eines Mikroskops gemacht hatte, sowie über einige Beobachtungen an eher makroskopischen Objekten. Er beschrieb auch die Gestalt von Eiskristallen, die er auf Urinpfützen beobachtet hatte (Abbildung 1): „*Where ever there was a center, the branchings from it, (...), were never fewer, or more then six, which usually concur'd, or met one another very neer in the same point or center; though oftentimes not exactly; and were enclin'd to each other by an angle, of very neer sixty degrees, I say, very neer, because, though having endeavoured*

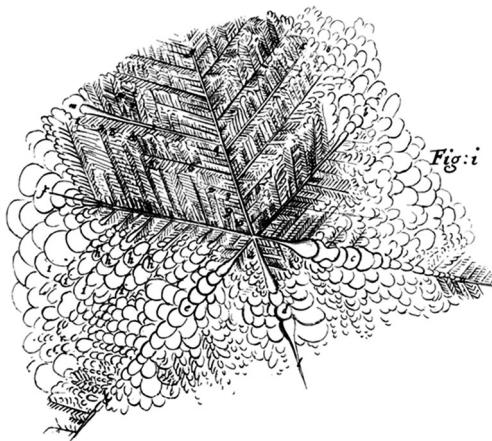


Abbildung 1. Hexagonal angeordnete Äste von Eiskristallen auf gefrorenem Urin aus Hookes *Micrographia*.<sup>[29]</sup>

*to measure them the most accurately I was able, with the largest Compasses I had, I could not find any sensible variation from that measure, yet the whole six-branched Figure seeming to compose a solid angle, they must necessarily be somewhat less.*<sup>[29]</sup>

Es wäre etwas vermessen, diesem sorgfältigen Beobachter den Winkel von etwas weniger als 60° als Fehler anzurechnen. Er hatte nämlich auch beobachtet, dass das Zentrum der Gestalt etwas aus der Oberfläche herausragte (aufgrund der Ausdehnung beim Erstarren), und er nahm an, dass der Winkel zwischen den „Ästen“, der in der zweidimensionalen Projektion genau 60° war, tatsächlich etwas kleiner sein müsse.<sup>[30]</sup>

Die von Hooke angewendete Methode der Kristallwinkelmessung mithilfe eines Zirkels eignet sich für große und flache Kristalle. Die meisten Kristalle sind aber nicht plattenförmig und typischerweise nicht „mehr als vier Fuß lang“ wie Hookes Pfützen. Für die Kristallwinkelmessung musste deshalb ein besonderes Instrument entworfen werden.

Um 1780 bekam Arnould Carrangeot, ein Assistent des französischen Mineralogen Jean-Baptiste Louis Romé de l’Isle, den Auftrag, Tonmodelle von Kristallen aus dessen Sammlung anzufertigen. Um realistische Modelle zu erhalten, entwarf Carrangeot das Kontaktgoniometer, ein Instrument zur Messung der Flächenwinkel von Kristallen (Abbildung 2).<sup>[31]</sup> Mithilfe dieses Instruments erkannte Romé de l’Isle bald, dass Stenos Gesetz nicht bloß für Quarz, sondern für alle Minerale gilt.

Mithilfe des Goniometers wurden einige chemische Entdeckungen gemacht. Bei der Untersuchung einiger als „Sulfat der Baryterde“ beschrifteter Kristalle stellte René Just Haüy überrascht fest, dass die aus Sizilien stammenden Proben andere Flächenwinkel aufwiesen als jene aus Derbyshire. Die Differenz, die nur wenige Grad betrug, überzeugte Haüy von der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung der beiden Proben. Der entsprechende Nachweis gelang Louis Nicolas Vauquelin, der zeigte, dass es sich bei den Proben aus Sizilien tatsächlich um Strontiumsulfat handelte.<sup>[32]</sup> Bei einer anderen Messung sah Haüy, dass die Flächenwinkel von Smaragd und Beryll gleich waren, woraus er schloss, dass der Smaragd eine grüne Varietät des Berylls ist. Wiederum wurde



**Abbildung 2.** René Just Haüy demonstriert die Anwendung des Kontaktgoniometers, wie es scheint an einem Isländischen Spatkristall. Kupferstich von R. H. Delvaux.

Vaquelin um eine Analyse gebeten, die für Beryll und Smaragd die gleiche süßlich schmeckende Substanz ergab. Sie wurde „Berylia“ genannt und war das Oxid eines neuen chemischen Elementes, des Berylliums.<sup>[33]</sup>

Das Kontaktgoniometer wurde danach zum Standardwerkzeug der Kristallographen, obwohl es ein unhandliches Gerät war, das sich nur für grobe Messungen an recht großen Kristallen eignete (mit einer Genauigkeit von nicht mehr als 15°). Schon bald wurde ein besseres Instrument erfunden.<sup>[28]</sup> 1809 beschrieb der englische Chemiker William Hyde Wollaston das Reflexions- oder optische Goniometer für die Winkelmessung zwischen den Normalen von Kristallflächen.<sup>[34-36]</sup> Es ermöglichte eine präzisere Untersuchung von wesentlich kleineren Kristallen, einschließlich solcher (im Labor hergestellter) Kristalle, die nicht mehr als ein paar Millimeter groß werden. In der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurde das optische Goniometer wesentlich verbessert und verfeinert, indem ein Fernrohr für die Kristallzentrierung hinzukam. Weitere Neuerungen waren ein Fernrohr für die Beobachtung der Reflexion (was die Messung vereinfachte), ein Kollimator, der für einen parallelen Lichtstrahl sorgte, und schließlich eine künstliche Lichtquelle. Viele unterschiedliche Bauarten mit verschiedenen Geometrien wurden produziert, darunter jene von Mitscherlich und Babinet, die sich durch eine stark verbesserte Genauigkeit und einen Fehler von nur noch 30" auszeichneten. Yevgraf Stepanovich Fyodorov erfand etwa 1890 das optische Zweikreisgoniometer, das die Kristallmessung noch einfacher machte.<sup>[37,38]</sup> Das Zweikreisgoniometer war einhundert Jahre lang das Standardwerkzeug des Kristallographen, selbst nachdem sich der Fokus der chemischen Kristallographie von der äußeren Gestalt der Kristalle auf ihre innere Struktur verlagert hatte.<sup>[39]</sup>

## Kanonenkugeln, Schneeflocken und Atome

„Atoms are round balls of wood invented by Dr. Dalton.“

Sir Henry Enfield Roscoe (die Antwort eines Studenten wiedergebend), 1887

Obwohl sie eigentlich der Intuition widerspricht, gehört die Idee von der endlichen Teilbarkeit von Materie zur Philosophie fast seit den Anfängen. Der erste Atomist war wahrscheinlich Leucippus,<sup>[40]</sup> der lehrte, dass alles aus unteilbaren, zufällig im Vakuum verteilten Atomen bestehe. Sein Schüler und Nachfolger Democritus von Abdera vervollkommnete seine Lehren und sorgte für ihre Verbreitung. Die frühe atomistische Philosophie wurde zum Teil heftig bekämpft, hatte aber auch ergebene Anhänger.<sup>[41]</sup> Einer der bedeutendsten Fürsprecher des Atomismus in der Antike war Lukrez, der seine atomistischen Ansichten mit einigen sehr klaren und überzeugenden Argumenten unterlegte. Er war der Meinung, dass physikalische Eigenschaften wie Härte und Dichte aus der Atomanordnung resultierten, und seine Idee „gekoppelter Atome“ entspricht gewissermaßen dem modernen Konzept der kovalenten Bindung.<sup>[42]</sup> Diese Ideen wurden jedoch längst nicht allgemein akzeptiert, und der Streit zwischen den Kritikern und Anhängern des Atomismus sollte noch fast zweitausend Jahre lang andauern.

Man sieht die dichte Packung von Atomen und Molekülen als das Grundprinzip der Anordnung von Baueinheiten in der Kristallstruktur an. Zwar beruhen die modernen Auffassungen über die dichte Packung (insbesondere in Molekülkristallen), wie sie Kitaigorodskii dargestellt hat,<sup>[43]</sup> auf Strukturdaten, aber die Idee, dass Kristalle durch die dichte Packung von Materieteilchen entstehen, ist erheblich älter.

Dieser Gedanke wurde erstmals in der 1550 veröffentlichten Enzyklopädie *De subtilitate libri XXI* von Girolamo Cardano erwähnt. Im 7. Buch deutet der Autor, angeregt von der hexagonalen Anordnung der Zellen in einer Honigwabe, die hexagonal-prismatische Gestalt von Quarzkristallen als Folge der dichten Packung sphärischer Partikel. Die Kristalle bestehen aus sphärischen Partikeln, wobei sich um eine zentrale Kugel herum sechs andere Kugeln anordnen. Kommen weitere, aus sphärischen Partikeln aufgebaute, Schichten hinzu, so entsteht schließlich ein Kristall mit hexagonaler Gestalt. Cardanos Idee fand wenig Anklang und wurde bald von Giulio Cesare della Scala infrage gestellt. Nach dessen Meinung hatte Cardano die hexagonalen Pyramiden (d.h. Rhomboederflächen) der Quarzkristalle ignoriert, deren Vorhandensein er für inkompatibel mit dem Cardanoschen Modell hielt.<sup>[44]</sup> Diese rein philosophische Debatte fand aber kaum Beachtung, und das Problem der Kugelpackung wurde erst wieder im Zusammenhang mit einem militärischen Problem näher betrachtet.

In den 1580er Jahren, während der Vorbereitung auf eine Expedition in die Neue Welt, konfrontierte Sir Walter Raleigh den jungen Mathematiker Thomas Harriot mit einem praktischen Problem: Was ist die effizienteste Packung von Kanonenkugeln im Schiffskörper, mit der man die größtmögliche Zahl von Kugeln in die Neue Welt transportieren kann? 1591 hatte Harriot das Problem gelöst. Er scheint intuitiv erkannt zu haben, dass jene Packung die beste ist, die

wir heute als hexagonal dichteste Packung (hcp) bezeichnen. Unter Annahme dieser Packungsvariante erstellte er eine Tabelle, mit der die Zahl von Kanonenkugeln in trigonal-pyramidalen Stapeln berechnet werden konnte.<sup>[45]</sup>

Das meiste von Harriots Werk wurde nie publiziert, und seine Arbeit über gestapelte Kanonenkugeln wären wahrscheinlich längst vergessen, hätten sie nicht in einem Briefwechsel<sup>[46]</sup> mit einem berühmteren Zeitgenossen, Johannes Kepler, Erwähnung gefunden. Die Initiative zu dieser Korrespondenz war von Kepler ausgegangen, der sich für die Optik interessierte (um exakte astronomische Messungen durchführen zu können) und der gehört hatte, dass es in England Experten auf diesem Gebiet geben solle. Im Briefwechsel wurden dann auch allgemeinere Themen angesprochen – einschließlich der atomistischen Theorie. Harriot, der ein begeisterter Atomist war, versuchte Kepler von der Existenz von Atomen zu überzeugen, anfangs durch die Deutung der Reflexion und Brechung von Licht unter Zuhilfenahme von Atomen (was Kepler, der sie als Eigenschaften eines glasartigen Kontinuums auffasste, für unglaublich hielt), und später durch den Hinweis, dass selbst die am stärksten opaken Substanzen (Gold) durchscheinend werden, wenn man sie nur dünn genug macht. In seinen Ausführungen verwies Harriot auf das Problem der dichten Kugelpackung und setzte es mit der Raumausfüllung durch Atome in Beziehung, bei der kleine Vakuumzwischen den Atom verbleiben.

Nach diesem Briefwechsel begann Kepler mit eigenen Arbeiten über das Problem der dichten Kugelpackung. Schnell kam er zu der Erkenntnis, dass die dichteste zweidimensionale Kugelpackung ein hexagonales Feld ist, das an eine Bienenwabe erinnert. Das führte ihn zu einer die Gestalt der Schneeflocken betreffenden Frage (und deren Beantwortung): Warum haben die einzelnen Schneeflocken eine hexagonale Form?<sup>[48]</sup> Der hexagonale Charakter der Schneeflocken war damals noch nicht allgemein bekannt und Keplers Beobachtung war ein Glücksumstand.<sup>[49]</sup> Nur etwa 60 Jahre zuvor hatte Olaus Magnus (Olof Måsson) in seinem Buch über die Geschichte der nordischen Nationen eine Abbildung von Schneeflocken (Abbildung 3) veröffentlicht,<sup>[50]</sup> welche belegt, dass ihm die hexagonale Form der Schneekristalle nicht bewusst war. Kepler erkannte, dass es zwischen der Morphologie der Schneeflocke und der Geometrie der Honigwabe einen Zusammenhang gibt – die hexagonale Kugelanordnung ist die dichteste Packung. Diese kann in drei Raumrichtungen ausgedehnt werden, analog zur Packung der Samen im Granatapfel. Keplers Wahl, sich bei seiner Argumentation auf die (ebenen) Schneeflocken statt wie Cardano auf (polyedrische) Quarzkristalle zu beziehen, war ein Glücksumstand, da die von della Scala vorgebrachten Einwände nun nicht galten.<sup>[51]</sup>

Zu dieser Zeit war Kepler vom Atomismus vollständig überzeugt und betrachtete die Materie als aus sphärischen Atomen aufgebaut. Bei der Untersuchung zweier unterschiedlicher Arten der zweidimensionalen Kugelpackung, einer quadratischen und einer hexagonalen Anordnung, erkannte er, dass die letztere eine dichtere Packung ergibt. Die Erweiterung dieser Packungen aus der Ebene heraus in die dritte Dimension führte vom quadratischen Feld zu einer

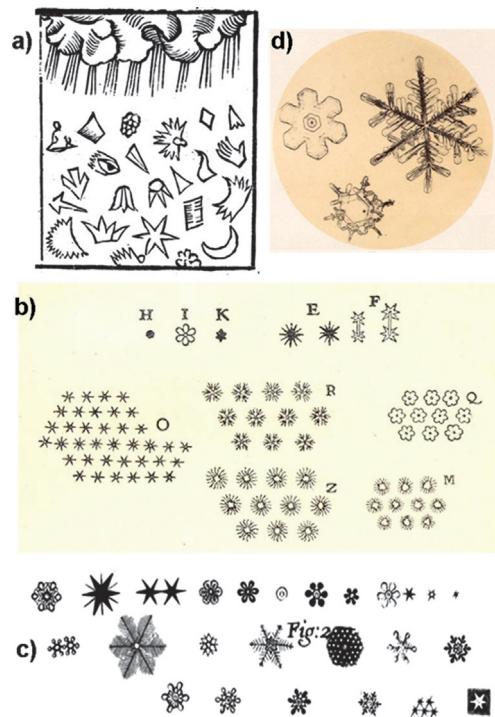


Abbildung 3. Die Darstellung von Schneeflocken im Laufe der Zeit.

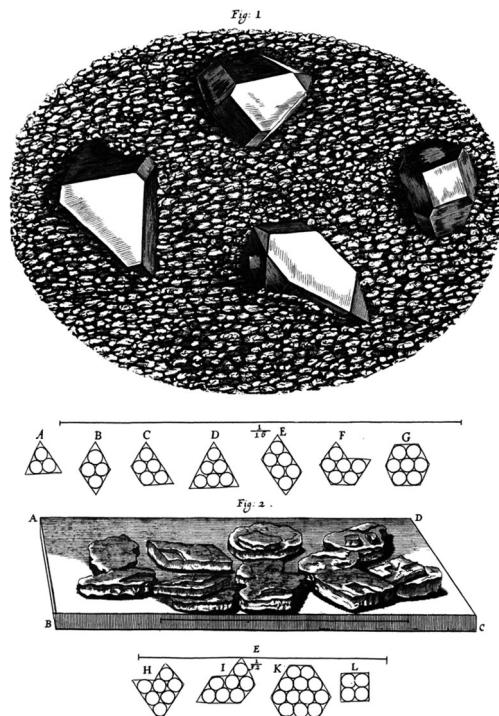
a) Die (unseres Wissens) früheste Darstellung von Schneeflocken (1555),<sup>[50]</sup> bemerkenswert ist die Hand mit den fünf Fingern oben rechts. b) Eine realistischere Zeichnung von Descartes (1637).<sup>[47]</sup> c) Darstellung von Schneeflocken, die Hooke unter dem Mikroskop beobachtete.<sup>[29]</sup> d) Die (unseres Wissens) erste Mikrophotographie einer Schneeflocke (aufgenommen am 25. Dezember 1892 mittags in Berlin).<sup>[49]</sup>

kubischen Packung, bei der jede Kugel sechs nächste Nachbarn hat (kubisch-primitive Packung). Auf der Grundlage des hexagonalen Feldes entsteht eine noch dichtere Packung, die als die dichteste aller möglichen Kugelpackungen gilt und bei der jede Kugel zwölf Nachbarn hat.<sup>[52]</sup>

Wie Cardano und Kepler glaubte auch Robert Hooke, dass die regelmäßigen Kristallmorphologien aus dem Atomcharakter von Materie resultieren. Während sich die beiden erstgenannten Forscher nur mit der Sechseckform beschäftigten, betrachtete Hooke auch andere Formen und merkte an, dass man mit der dichten Kugelpackung möglicherweise die beobachteten Kristallmorphologien erklären könnte (Abbildung 4).<sup>[29]</sup>

Hooke ging noch weiter und plante die Bestimmung exakter Packungsanordnungen von Atomen als Grundlage für diverse Kristallkörper. Dies sollte durch genaue Beobachtungen an zahlreichen natürlichen und künstlichen Kristallen geschehen, mit denen alle möglichen Kristallformen ermittelt werden sollten. Gleichzeitig sollten all diese Formen aus Kugeln konstruiert werden.

Hooke hat dieses sehr ambitionierte Projekt nie vollen- den können. Es brauchte noch etwa 160 Jahre, bis eine allgemeinere Konstruktion von Kristallformen versucht wurde. 1826 publizierte Moritz Ludwig Frankenheim seinen Versuch einer Systematik der meisten damals bekannten Kristalle auf der Grundlage ihrer Symmetrie.<sup>[54,55]</sup> Er hatte erkannt, dass es



**Abbildung 4.** Anordnungen von Kugeln, im Vergleich zu den Flächen mikroskopischer Kristalle, beobachtet und abgeleitet von Hooke.<sup>[53]</sup>

in Kristallen nur 32 verschiedene Kombinationen von Symmetrieeoperationen geben kann,<sup>[56]</sup> was ihn zur Definition der 32 Kristallklassen führte. Als nächstes untersuchte er die Möglichkeiten der periodischen Verteilung von Punkten (oder Atomen) im Raum. Er kam auf 15 Typen ihrer räumlich periodischen Anordnung mit unterschiedlichen Symmetrieeoperationen (Drehung und Translation). Auguste Bravais wies 1848 auf einen Fehler in Frankenheims Ableitung hin und zeigte, dass zwei von Frankenheims Typen identisch sind und in Wirklichkeit nur 14 Gittertypen existieren.<sup>[57]</sup> Da die Herangehensweise von Bravais mathematisch strenger und sein Ergebnis letztlich das richtige war, sind die 14 Gittertypen heute als „Bravais-Gitter“ bekannt, während der Beitrag Frankenheims nur selten erwähnt wird.

Frankenheim und Bravais beschäftigten sich mit dem Problem der Anordnung von Punkten (oder kugelförmigen Atomen) im Raum. Aber was ist, wenn der Kristall aus Atomgruppen besteht, die nicht unbedingt eine eigene Symmetrie haben? Diese Frage führte Fyodorov im Jahr 1891 schließlich zur Definition der 230 kristallographischen Raumgruppen.<sup>[58, 59]</sup>

Obwohl die Kristallmorphologie ein gutes Argument für die atomistische Theorie war und die atomistische Theorie auch eine gute Grundlage für kristallographische Betrachtungen darstellte, traf der Atomismus noch immer auf Skepsis.<sup>[60]</sup> Dies sollte keinesfalls als Starrsinn oder mangelndes Wissen gewertet werden, sondern als wissenschaftliche Strenge – nur weil eine Theorie brauchbar ist, ist sie nicht unbedingt auch richtig. Der letzte experimentelle Nachweis des Atomcharakters von Materie erfolgte erst mit der Entdeckung der Radioaktivität, Einsteins Erklärung der Brownschen Bewegung (experimentell durch Perrin bestä-

tigt) und mit der Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen, die alle den diskreten Charakter der Materie bestätigt haben.

## **Kristalloklasten, Periodizität und Moleküle**

”MOLECULE, *n.* The ultimate, indivisible unit of matter. It is distinguished from the corpuscle, also the ultimate, indivisible unit of matter, by a closer resemblance to the atom, also the ultimate, indivisible unit of matter. Three great scientific theories of the structure of the universe are the molecular, the corpuscular and the atomic. A fourth affirms, with Haeckel, the condensation or precipitation of matter from ether—whose existence is proved by the condensation or precipitation. The present trend of scientific thought is toward the theory of ions. The ion differs from the molecule, the corpuscle and the atom in that it is an ion. A fifth theory is held by idiots, but it is doubtful if they know any more about the matter than the others. “

Ambrose Bierce, *The Devil's Dictionary*, 1911

In den 1770er Jahren verbrachte der junge französische Priester René Just Haüy viel Zeit im botanischen Garten von Paris. Er interessierte sich schon lange für die Wissenschaft und hatte sich für das Studium der Botanik entschieden. Dafür besorgte er sich ein Exemplar von Linnés *Systema Naturae*. Bald darauf begann er, sein botanisches Studium zu vernachlässigen und besuchte stattdessen die mineralogischen Vorlesungen von Louis-Jean-Marie Daubenton. Schließlich wurde die Mineralogie zu Haüys eigentlichem Interessengebiet.<sup>[61]</sup>

Zwar war allgemein bekannt, dass bestimmte Minerale vorzugsweise in einem bestimmten Habitus auftreten, doch wurde der Kristallhabitus aufgrund seiner Variabilität als eine untergeordnete Eigenschaft angesehen. Stattdessen dienten Merkmale wie Dichte, Härte und sogar die Farbe als Klassifikationsmerkmale. Ironischerweise war die Person, die die strukturelle Grundlage des Kristallhabitus zuerst erkannte hat, ein Abt (der gewissermaßen „hinter den Habit blickte“).<sup>[62]</sup>

Nach einem Bericht von Georges Cuvier war die erste Entdeckung Haüys einem Zufall geschuldet.<sup>[63]</sup> Als er 1780 eine Stufe mit großen prismatischen Calcitkristallen untersuchte, brach eines der Prismen ab, fiel zu Boden und zerbrach in viele Einzelstücke. Haüy sammelte die Bruchstücke auf und stellte überrascht fest, dass diese alle die gleiche Form hatten. Außerdem waren sie keineswegs prismatisch wie der Originalkristall, sondern rhomboedrisch wie die Kristalle des Isländischen Spats (transparenter Calcit aus Island). Er lief sofort in sein Arbeitszimmer, wo sich ein großer skalenoedrischer Calcitkristall befand, den er mit seinem Hammer bearbeitete. Auch dieser Kristall zerbrach in Rhomboeder. Von einem dritten Calcitkristall erhielt er ebensolche Bruchstücke. Daraus schloss Haüy, dass alle Calcitkristalle aus rhomboedrischen Calcitmolekülen bestehen.

Diese nette Anekdote ist genauso glaubhaft wie die von Newton und seinem Apfel, vor allem weil Torbern Olof Bergman schon ein paar Jahre früher das Zerschlagen von Calcitkristallen in Rhomboeder demonstriert hatte. 1779 veröffentlichte er seine Ergebnisse, worauf eine lange Kor-

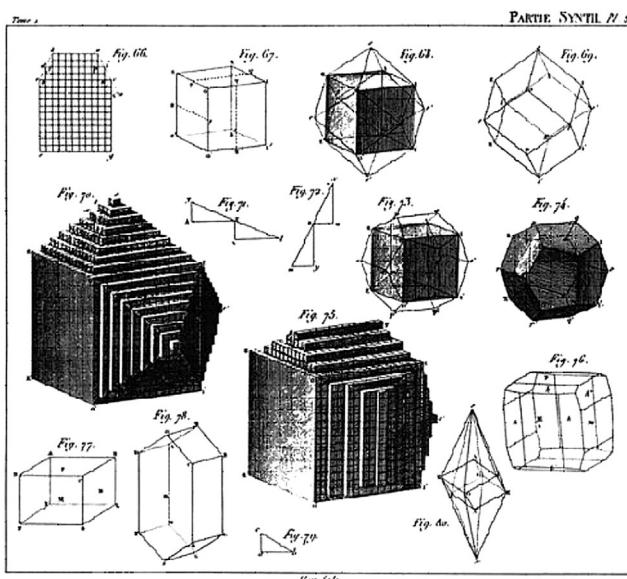
respondenz mit Haüy folgte. Offensichtlich kannte also Haüy die Arbeit von Bergman als er seine eigenen Experimente durchführte. Im Gegensatz zu Bergman machte Haüy weitere Untersuchungen dieser Art an anderen Mineralen und fand, dass viele davon charakteristisch brechen (gespalten werden): Granate, Steinsalz und Pyrit brechen in kleine Würfel, Diamant in Oktaeder, Gips und Baryt in vierseitige Prismen und so weiter. Die kleinsten Baueinheiten dieser Minerale sollten deshalb auch diese jeweiligen Formen besitzen. Die Kristalle werden dann als dreidimensional periodische Aggregate aus solchen Einzelmolekülen gebildet. Variationen in der Kristallmorphologie eines gegebenen Minerals entstehen aus den unterschiedlichen Anordnungen seiner Einzelmoleküle. Genauso wie man einen Oktaeder aus einer Anzahl von Würfeln konstruieren kann, so können viele kubische Einzelmoleküle einen oktaedrischen Kristall ergeben. Die Flächen, die auf einem Kristall vorhanden sein können, unterliegen aber Beschränkungen. Da der Kristall eine periodische Anordnung von Bausteinen ist, können nur solche Flächen ausgebildet werden, deren Abschnitte auf den durch drei nichtparallele Kristallkanten definierten Achsen solche Verhältnisse bilden, die klein und ganzzahlig sind.<sup>[64]</sup> Das wurde später als Haüysches Gesetz der ganzen Zahlen oder Gesetz der rationalen Achsenabschnitte bekannt.

Haüys eher destruktive Untersuchungsmethoden wurden nicht von allen seinen Zeitgenossen geschätzt. In der 1783 erschienenen *Cristallographie* vermeldet Jean Baptiste Louis Romé de l'Isle mit bitterem Unterton das Erscheinen einer neuen Art von Kristallographen, für die die Bezeichnung „Kristalloklasten“ (d.h. Kristallbrecher) zutreffender sei.<sup>[65]</sup> Viele Mineralogen begriffen aber die Bedeutung von Haüys Forschung. Daubenton, der die Ergebnisse als erster gekannt hatte, ermutigte ihn dazu, seine Arbeit bei der Königlichen Akademie einzureichen (1781) und nahm Haüys Theorie in seine Mineralogievorlesung auf. Aufgrund seiner Veröffentlichungen über die Struktur der Granate und des Calcits wurde Haüy 1783 in die Königliche Akademie aufgenommen (vielleicht hatte die Bitterkeit Romé de l'Isles auch mit der Ablehnung seines eigenen Mitgliedsantrages drei Jahre früher zu tun). Als Mitglied der Akademie konnte Haüy seine Sichtweise einem größeren wissenschaftlichen Publikum vermitteln, und 1792 waren die Chemiker Antoine-Laurent de Lavoisier, Antoine François, Count de Fourcroy, Louis-Bernard Guyton de Morveau und Claude Louis Berthollet sowie die Mathematiker Joseph-Louis Lagrange und Pierre-Simon Marquis de Laplace unter den Zuhörern seiner Vorlesungsreihe über die Kristallographie. Nur wenige Kristallographen haben je eine Vorlesung vor so vielen berühmten „Studenten“ gehalten. Später kamen Zuhörer aus der ganzen Welt in seine Vorlesungen, sodass seine Lehre verbreitet und akzeptiert wurde.<sup>[66]</sup>

Die wesentliche Bedeutung der Haüyschen Theorie bestand in der Einführung der Periodizität in die Kristallographie. Frühe Ideen über die dichte Kugelpackung beinhalteten das Konzept der Periodizität zwar schon implizit, doch erst Haüy lenkte die Aufmerksamkeit auf diesen Aspekt. Nach Haüy wurden Kristalle als Aggregate aus Materie aufgefasst, deren Anordnung sich periodisch wiederholt.<sup>[67]</sup> Rein chemisch betrachtet ist daran interessant, dass die Postulierung

eines Kristalls als periodische Anordnung von Polyedereinheiten auch impliziert, dass eine jede solche Einheit die gleiche chemische Zusammensetzung haben muss wie das Ganze und das sie, sofern sie tatsächlich die kleinste Einheit ist, das „Molekül“ der Verbindung darstellt. Haüy war dies bewusst, und er nannte die Grundbaueinheiten sogar „molécules intégrantes“,<sup>[64]</sup> wobei er den Begriff „Molekül“ verwendete, mit dem man seit der Mitte des 17. Jahrhunderts<sup>[68]</sup> eine Gruppe von (miteinander verbundenen) Atomen bezeichnete. Da ein Molekül eine definierte geometrische (Polyeder-)Gestalt hat, ergibt sich für jede chemische Substanz eine charakteristische Kristallgestalt. Ebenso können Substanzen mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen nicht in der gleichen Gestalt auftreten (es sei denn, ihre jeweiligen „molécules intégrantes“ sind sehr hochsymmetrisch, d.h. Würfel). Obwohl er diese chemischen Konsequenzen betonte (und sie in der Praxis auch anwendete), schenkte Haüy dem Charakter der Moleküle nur wenig Beachtung und bezeichnete die Geometrie als ihre einzige wesentliche Eigenschaft. Die Molekülgestalt definiert die Form der Primäraggregate (Kern, „noyau“), aus denen der Kristall durch die Anlagerung von Lamellen wächst und seinen endgültigen Kristallhabitus ausbildet (Abbildung 5).

Die molekularen Aspekte der Haüyschen Theorie hat Dieudonné Sylvain Guy Tancrède de Dolomieu<sup>[69]</sup> in seinem 1801 erschienenen Traktat über die „mineralogische Philosophie“ im Detail ausgearbeitet.<sup>[70]</sup> Ein „molécule intégrante“ stellt für Dolomieu ein „vollständiges Individuum“ dar, und die Gesamtheit der chemischen Eigenschaften einer Substanz entspricht im Grunde den chemischen Eigenschaften ihrer Einzelmoleküle und hängt daher nicht von ihrer physikalischen Form ab. Die „molécules intégrantes“ des Calcium-



**Abbildung 5.** Abbildung aus Haüys Abhandlung *Traité de mineralogie* (1801), die die Bildung unterschiedlicher Habitustypen von Pyritkristallen aus würfelförmigen Molekülkomponenten zeigt. Die als Fig. 70. und Fig. 75. gekennzeichneten Bilder illustrieren das Lamellenwachstum auf einem würfelförmigen Kern, und die Bilder Fig. 69. und Fig. 73. die Lage des Kerns in einem Rhomben- bzw. Pentagondodekaeder.

carbonats können sich, wie im Kalkspat, regelmäßig zu einem Kristall anordnen, oder sie können, wie in der Kreide, unregelmäßig angeordnet sein. In beiden Fällen handelt es sich um ein und dieselbe Substanz, die trotz ihrer unterschiedlichen physikalischen Erscheinung jeweils aus der gleichen Molekülart besteht. Damit erweiterte Dolomieu die Molekültheorie über die kristallinen Körper hinaus auf formlose „Erden“ und allgemein auf alle Festkörper.

Ein anderer Aspekt der Arbeit Dolomieus war das gleichzeitige Auftreten verschiedener Molekülarten. In einem Aggregat aus Molekülen einer bestimmten Art können weitere Molekülarten als „Überschüsse“ oder „Verunreinigungen“ vorhanden sein. „Überschüsse“ treten ohne Gestaltänderung in die Moleküle der ersten Art ein und erlauben diesen, genau die gleichen Aggregate auszubilden wie im Reinzustand. Das Ergebnis ist eine homogene Mischung (die auch als eine Verbindung angesehen werden kann), sodass „Überschüsse“ weder die Transparenz noch andere Kristalleigenschaften vermindern, aber sie können neue Eigenschaften hervorbringen, z.B. Farbe. Farbige Agentien in farbigen allochromatischen Mineralen sind deshalb „Überschüsse“. „Verunreinigungen“ finden hingegen während der Kristallbildung zwischen den „molecules intégrantes“ statt und führen zu Störungen im Kristallaufbau. Deshalb verlieren Kristalle mit „Verunreinigungen“ ihre Transparenz. Andere Kristalleigenschaften wie Farbe, Glanz, Dichte und Härte werden ebenfalls beeinflusst, weil ein Kristall mit „Verunreinigungen“ keine (homogene) reine Substanz, sondern eine (heterogene) mechanische Mischung ist.

Dolomieus Idee, dass eine durch ihre „Moleküle“ definierte chemische Substanz in unterschiedlichen festen Formen existieren kann, war revolutionär und nur schwer mit der Doktrin von den drei Aggregatzuständen vereinbar, die im frühen 19. Jahrhundert weithin akzeptiert wurde.<sup>[5a]</sup> Dies war ein wichtiger Schritt auf dem Weg zur Erkenntnis der Existenz der Polymorphie. Anscheinend sah Dolomieu nicht, dass Substanzen mit gleicher Zusammensetzung auch unterschiedliche „Moleküle“ haben können.

### Gleich oder verschieden? Der Chemiker als Erbsenzähler

„Kakav je to kemičar koji nije cijepidlaka? Ako nije, nek' ide u ekonomiste! –

Was ist das für ein Chemiker der kein Erbsenzähler ist? Er sollte besser Ökonom werden!“

Vladimir Simeon, Dozent der physikalischen Chemie (Universität Zagreb), 1999

Ende des 18. Jahrhunderts setzte der deutsche Chemiker Martin Heinrich Klaproth die Forschungen von Dolomieu fort und identifizierte drei verschiedene Kristallformen des Calciumcarbonats: Calcit, Aragonit und Vaterit. Die Unterschiede zwischen diesen Mineralen beschrieb er in seinem fünfbandigen Werk *Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper* (erschienen 1795–1810).<sup>[71]</sup> Haüy interessierte sich für diese Entdeckung, doch der Aragonit verblüffte ihn etwas: Anders als beim Calcit sind seine Bruchstücke keine

Rhomboeder. Klaproths Nachfolger Eilhard Mitscherlich begann seine Kristalluntersuchungen um 1818 und erkannte schnell, dass Kristalle mit gleicher Zusammensetzung aber unterschiedlicher Morphologie (z.B. Calcit und Aragonit) nichts Ungewöhnliches sind.<sup>[72]</sup> Außerdem gibt es Kristalle mit ähnlicher Morphologie, die sich in ihrer chemischen Beschaffenheit unterscheiden. Dolomit, ein von Dolomieu beschriebenes Mineral, ist dem Calcit sehr ähnlich, enthält jedoch Magnesium und Calcium anstatt nur Calcium. Genaue Messungen von Wollaston zeigten geringe Geometrieunterschiede zwischen den betreffenden Kristallen: beim Calcit ist der Rhomboederwinkel 105°5', beim Dolomit 106°15' und beim Siderit (Eisencarbonat) 107°0'.<sup>[73]</sup>

Ähnliches hatte bereits Romé de l'Isle im späten 18. Jahrhundert bei kubischen Alaunen bemerkt, die Mischkristalle und Überwachsungen aus mehreren Kristallen bildeten. Um 1812 beschrieb Wollaston weitere Kristalle mit ähnlichen chemischen Zusammensetzungen und leicht verschiedenen Flächenwinkeln. Innerhalb einer Serie von Alkalisulfaten –  $K_2SO_4$ ,  $Rb_2SO_4$ ,  $Cs_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  – unterschieden sich zum Beispiel die Flächenwinkel um einige Minuten, und der entsprechende Winkel einer ähnlichen Verbindung,  $Tl_2SO_4$ , wichen von diesen um ein halbes Grad ab.<sup>[73]</sup> Ähnliches wurde auch für eine Serie von Phosphaten und Arsenaten gefunden.

Anscheinend existieren zwei entgegengesetzte Phänomene, einmal gibt es Verbindungen einer bestimmten Zusammensetzung, die morphologisch unterschiedliche Kristalle bilden, und es gibt Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung, die (fast) in der gleichen Morphologie kristallisieren. Mitscherlich erfand dafür die Begriffe „isomorph“ (unterschiedliche Zusammensetzung, gleiche Morphologie; aus dem Griechischen *ἴσος* = gleich und *μορφή* = Form)<sup>[10]</sup> und „polymorph“ (gleiche Zusammensetzung, unterschiedliche Morphologie). Schließlich entdeckte er das Isomorphiegesetz: gemeinsam kristallisierende Verbindungen haben wahrscheinlich ähnliche Strukturen und Zusammensetzungen.<sup>[73]</sup> Verbindungen mit ähnlichen Zusammensetzungen sollten auch ähnliche (isomorphe) Kristalle ausbilden.

Selbst ein Element kann auf verschiedene Arten kristallisieren, wie Mitscherlich beim Schwefel feststellte, dessen Kristalle je nach den Kristallisationsbedingungen andere Flächenwinkel haben.<sup>[74]</sup> Er argumentierte, dass die Atome eines Elements auf verschiedene Weise gebunden sein können, was unterschiedliche Moleküle und Kristallstrukturen ergibt. Derartige Beispiele sind Diamant, Graphit und Ruß, welche alle aus (fast) reinem Kohlenstoff bestehen. Berzelius nannte dieses Phänomen 1841 „Allotropie“ (abgeleitet vom griechischen *ἀλλοτροπία* = Variabilität).<sup>[10, 75]</sup>

Die Entdeckung der Isomorphie beeinflusste die Entwicklung der Chemie nachhaltig. Unterschiedliche Eigenschaften isomorpher Verbindungen ermöglichten Berzelius das Aufstellen der ersten relativ genauen Tabelle mit Atommassen.<sup>[76]</sup> Mitscherlichs Entdeckung war aber nur die Spitze des Eisbergs. Viele wichtige chemische Konzepte, die teilweise mit der Kristallographie zusammenhängen folgten in den nächsten Jahren (damals wurden Verbindungen anhand ihres Kristallhabitus beschrieben und identifiziert). Nach der Isomorphie wurde die Isomerie entdeckt, die zu einem zentralen Konzept der Chemie wurde.

Im Jahr 1823 kam der junge deutsche Arzt Friedrich Wöhler nach Stockholm, um bei Jöns Jakob Berzelius, dem damals führenden Chemiker, zu arbeiten.<sup>[77]</sup> Anstelle systematische Unterweisungen zu erteilen, ermutigte Berzelius Wöhler zur Arbeit an dessen bevorzugtem Forschungsthema: Cyanogen und Cyansäure, die dieser schon als Student an der Universität Marburg untersucht hatte.<sup>[78]</sup> Bei einer Präparation von Ammoniumcyanat bemerkte Wöhler farblose Kristalle, die er damals noch nicht identifizieren konnte. Aber er analysierte die Cyansäure und stellte fest, dass deren Formel HOCHN war.<sup>[79]</sup>

Etwa zur gleichen Zeit arbeitete Justus von Liebig, den seit seiner Kindheit Explosivstoffe fasziniert hatten,<sup>[80]</sup> an der Universität Gießen an der Präparation und Analyse von Silberfulminat (AgONC),<sup>[81]</sup> das die gleiche chemische Formel zu haben schien wie Wöhlers Silbercyanat (AgOCN).<sup>[82]</sup> Nach anfänglichem Streit stimmten die beiden Chemiker schnell überein, dass ihre Verbindungen die gleiche Zusammensetzung haben mussten. Dies war der Anfang einer lebenslangen Freundschaft und Zusammenarbeit, und im Rückblick betrachtet der Beginn eines neuen Zeitalters der Chemie. Joseph-Louis Gay-Lussac schrieb in einem Leitartikel für *Annales de chimie et de physique*,<sup>[79,83]</sup> wenn die Analysen sowohl Liebigs als auch Wöhlers richtig sind, dann „wäre es notwendig, um ihre Unterschiede [in den Eigenschaften] zu erklären, eine unterschiedliche Art der Kombination ihrer Elemente zuzugestehen“. Das war die erste Beschreibung von „Isomerie“, ein später von Berzelius<sup>[79,83]</sup> eingeführter Begriff für Verbindungen mit gleicher Atomzusammensetzung aber unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften (abgeleitet vom griechischen *ισομερης* = aus den gleichen Teilen).<sup>[10]</sup> 1830 waren einige Isomeriefälle beschrieben worden, darunter jener der Weinsäure und Traubensäure (die eine wichtige Rolle in der Entwicklung der Stereochemie spielen sollten).

Nach seiner Rückkehr nach Deutschland erkannte Wöhler, dass es sich bei den von ihm in Stockholm erhaltenen farblosen und unbekannten Kristallen um Harnstoff handelte, der sich durch Isomerisierung aus Ammoniumcyanat gebildet hatte.<sup>[84–86]</sup> Instrumente für die Analyse gab es noch nicht, und neue Substanzen wurden damals anhand ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften charakterisiert, was die Beschreibung des Kristallhabitus einschloss. Wöhler beschrieb die Harnstoffkristalle als vierseitige rechtwinklige Prismen, die sehr schön kristallin sind.<sup>[79,87]</sup> Jeder Kristallograph kann hier eine frühe Beschreibung von tetragonalen Kristallen erkennen, und tatsächlich kristallisiert Harnstoff im tetragonalen System.

Diese beiden Chemiker waren auch die ersten, die die Polymorphie von Molekülkristallen erkannten. Benzamid kristallisiert beim Abkühlen seiner Lösung zuerst in der Form zarter Nadeln aus, die nach einiger Zeit verschwinden und durch orthorhombische Kristalle ersetzt werden.<sup>[88]</sup> In den nächsten Jahren wurden viele ähnliche Beispiele gefunden, und Wilhelm Friedrich Ostwald erklärte gegen Ende des 19. Jahrhunderts, dass nicht das stabilste, sondern das am wenigsten stabile Polymorph zuerst auskristallisiert:<sup>[89]</sup> die Kristallisationsgeschwindigkeit wird von der Aktivierungsenergie und nicht von der Gitterenergie (Stabilität) bestimmt.

Die Polymorphie organischer Verbindungen ist heute noch ein aktuelles Thema in der Festkörperchemie,<sup>[71]</sup> und eine befriedigende Erklärung für dieses Phänomen steht noch immer aus. Die Kristallisation von Benzamid blieb weitere 175 Jahre ein Rätsel, das erst jüngst gelöst werden konnte.<sup>[90]</sup>

An dieser Stelle ist anzumerken, dass der hervorragende russische Chemiker Mikhail Vasilievich Lomonosov, der vielleicht der letzte homo universalis war, die Isomerie bereits fast ein Jahrhundert vor Liebig und Wöhler vorhergesagt hatte. In seiner Abhandlung *Elemente der mathematischen Chemie* (1741) führte er aus: „verschiedene Moleküle müssen entstehen aus einer gleichen Anzahl der gleichen Atome, wenn diese auf unterschiedliche Weise kombiniert werden – es müssen Körper gebildet werden, die unterschiedliche Eigenschaften, jedoch die gleiche Zusammensetzung haben“.<sup>[91]</sup> Da die Ideen Lomonosovs aber seiner Zeit um mindestens einhundert Jahre voraus waren und er hauptsächlich auf Russisch publizierte, wurden seine Arbeiten kaum wahrgenommen, gerieten dann in Vergessenheit und wurden erst am Beginn des 20. Jahrhunderts wiederentdeckt.<sup>[92]</sup>

### Magische Sonnensteine, Seefahrt und asymmetrische Moleküle

„Veður var þykkt og drifanda sem Sigurður hafði sagt. Þá lét konungur kalla til sín Sigurð og Dag. Síðan lét konungur sjá út og sá hvergi himin skýlausán. Þá bað hann Sigurð segja hvar sól mundi þá komin. Hann kvað glöggt á. Þá lét konungur taka sólarstein og hélt upp og sá hann hvar geislaði úr steininum og markaði svo beint til sem Sigurður hafði sagt. – Das Wetter war neblig und Schnee fiel wie von Sigurður vorhergesagt. Der König rief Sigurður und Dagur zu sich. Der König befahl Leuten, Ausschau zu halten, und sie konnten nirgendwo einen klaren Himmel sehen. Dann fragte er Sigurður, wo die Sonne gerade stand. Der machte eine klare Aussage. Dann befahl ihm der König, den Sonnenstein zu bringen und hielt ihn hoch und sah wo das Licht von dem Stein strahlte und bestätigte Sigurðurs Vorhersage sofort.“

Rauðulfs bátr (Isländische Saga, 12.–13. Jahrhundert)

Die Wikinger waren wahrscheinlich die größten Seefahrer des frühen Mittelalters. Mit ihren Langschiffen durchfuhren sie Nordsee, Nordatlantik, Mittelmeer und Schwarzes Meer. Im 9. Jahrhundert entdeckten sie Island, wo sie sich niederließen. Im nächsten Jahrhundert kolonisierte eine Gruppe von Isländern unter Erik Thorvaldsson (Erik der Rote) Grönland, und ein paar Jahrzehnte später zog sein Sohn Leif Eriksson weiter westwärts und erreichte um 1000 schließlich die Küste Nordamerikas. Die von den Wikingern Helluland, Markland und Vinland genannten Gebiete sind wahrscheinlich Baffininsel, Labrador und der Sankt-Lorenz-Golf.

In der Wikingerzeit gab es keinen Kompass, und die Navigation hing von der Beobachtung der Positionen von Sonne Mond und Sternen ab. Für eine zuverlässige Bestimmung der Schiffsposition brauchte man deshalb klares Wetter, wenigstens einmal am Tage. Deshalb war die Navigation nach dem Himmel im hohen Norden fast unmöglich. Wie schafften es die Wikinger trotzdem, die Weiten des Atlantiks und der

Nordsee zu durchqueren und wieder zurück nach Hause zu finden? Viele Jahrhunderte lang war das ein ungelöstes Rätsel.

Aus den nordischen Sagen ist bekannt, dass die Wikinger einen „magischen Sonnenstein“ (isländisch: „sólstein“) besaßen, der die Position der Sonne selbst bei schlechtestem Wetter anzeigte und so eine sichere Navigation über größere Entfernung ermöglichte. Seit dem späten 11. Jahrhundert befand sich die Macht der Wikinger (und ihre Seefahrt) im Niedergang, und durch die Erfahrung des Kompasses um 1300 wurde der Sonnenstein obsolet, seine „Zauberkraft“ geriet in Vergessenheit. Tatsächlich handelte es sich beim Sonnenstein um Isländischen Spat, einen transparenten Calciumcarbonat-Einkristall. Sein „Zauber“ bestand in einem Phänomen, das wir heute Doppelbrechung nennen.<sup>[93]</sup> Hält man einen doppelbrechenden Kristall in einer bestimmten Orientierung, so kann er die Position einer Lichtquelle (wie der Sonne) selbst dann anzeigen, wenn diese durch Wolken oder Nebel verdeckt wird. Wie das genau gemacht wurde, war noch bis vor kurzem unbekannt.<sup>[94]</sup>

Die wissenschaftliche Untersuchung der Doppelbrechung begann erst Jahrhunderte nachdem der Sonnenstein und sein „Zauber“ in Vergessenheit geraten waren, doch war der erste Mensch, der dieses Phänomen beschreiben sollte, ein Nachkomme der Wikinger. Bei der Untersuchung eines Isländischen Spatkristalls stellte der dänische Arzt Rasmus Bartholin (Erasmus Bartholinus) zu seiner Überraschung fest, dass man durch den Kristall hindurch ein Doppelbild sah.<sup>[95]</sup> Dieses merkwürdige Phänomen wurde doppelte Refraktion (oder Doppelbrechung) genannt und konnte erst 130 Jahre später erklärt werden. Thomas Youngs Beugungsexperiment bestätigte die Wellennatur des Lichts. 1803 schrieb dieser Autor die Abhandlung *Experiments and Calculations Relative to Physical Optics*,<sup>[96]</sup> die auch eine frühe Erklärung der Doppelbrechung beinhaltete.

An einem späten Nachmittag im Paris des Jahres 1808 beobachtete Étienne-Louis Malus durch einen Isländischen Spatkristall hindurch das Licht, das von einem Glasfenster des Palais Luxembourg reflektiert wurde. Er war verblüfft, denn die beiden Bilder, die er sah, waren unterschiedlich hell, eines davon war sehr viel leuchtender als das andere. Scheinbar veränderte die Reflexion das Licht. Malus versuchte eine Erklärung, die mit der Wellentheorie des Lichts übereinstimmte: das reflektierte Licht war linear polarisiert.<sup>[97]</sup> Er entwarf bald die ersten Polarisatoren und Polariscope, die auf der Reflexion eines (unpolarisierten) Lichtstrahls bei einem bestimmten Winkel (der später als Brewster-Winkel bezeichnet wurde) beruhten. Das Experimentieren mit polarisiertem Licht kam schon bald in Mode und neue Entdeckungen folgten, insbesondere durch die Studien von zwei Landsleuten von Malus, nämlich François Jean Dominique Arago und Jean-Baptiste Biot.<sup>[98]</sup> Der eine beobachtete eine Farbänderung beim Durchgang eines linear polarisierten Lichtstrahls durch einen Quarzkristall (1811) und der andere die optische Drehung (d.h. optische Aktivität) bei Quarzkristallen (1812) und einigen organischen Substanzen, z.B. Terpentinöl, Zitrus- und Lorbeerextrakten, Campherlösungen, Zucker usw. (um 1815).<sup>[96]</sup> Er bemerkte auch, dass organische Verbindungen ihre optische Aktivität ungeachtet

des Aggregatzustandes beibehalten, d.h. Zucker ist sowohl als Kristall als auch in Lösung rechtsdrehend. Geschmolzener Quarz jedoch ist optisch inaktiv. Biot schloss daraus, dass die optische Drehung bei organischen Verbindungen eine Moleküleigenschaft ist, während sie beim Quarz eine Kristalleigenschaft, ein Ergebnis der Molekülpackung ist.<sup>[99,100]</sup> Außerdem bemerkte er, dass die optische Aktivität auf Asymmetrie beruht. Daher sind die betreffenden organischen Moleküle asymmetrisch, während Quarzkristalle asymmetrische Anordnungen symmetrischer Moleküle sind.<sup>[101]</sup> Einige Jahre später entdeckte Sir John William Herschel hemiedrische Flächen auf Quarzkristallen: es gibt zwei Kristalltypen mit links- oder rechtshändigen hemiedrischen Flächen, welche zueinander spiegelbildlich (d.h. enantiomorph) sind. Herschel korrelierte auch die Richtung der optischen Drehung mit der Hemiedrie: die linkshändigen Kristalle sind linksdrehend und die rechtshändigen sind rechtsdrehend. Eine der ersten Struktur-Eigenschaft-Beziehungen, von Biot vorgeschlagen, war bestätigt worden.

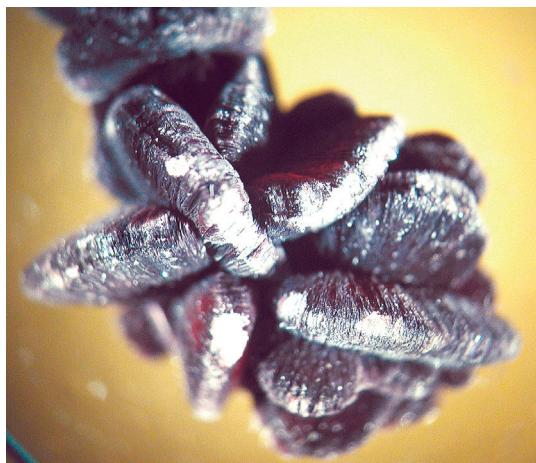
Ein kompakter und robuster Polarisator, das Nicolsche Prisma (eine Einrichtung mit einem diagonal durchgetrennten und wieder zusammengeklebten Kalkspat-Einkristall, dessen doppelbrechende Eigenschaften ausgenutzt werden) ermöglichte seit den 1830er Jahren routinemäßige Polarimetrieuntersuchungen. Das war auch der Anfang eines neuen Wissenschaftszweiges, der Kristalloptik, deren Pioniere in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts Arago, Biot und Sir David Brewster waren. Die Beobachtung von Kristallen im polarisierten Licht lieferte erste Einblicke in ihre innere Struktur, und sie blieb bis zur Entdeckung der Röntgenbeugung die einzige Methode dieser Art.<sup>[102,103]</sup>

### Ein unerwartetes Geschenk des Dionysos: Stereochemie

„*In vino veritas – Im Wein liegt die Wahrheit*“

Gaius Plinius Secundus, (Plinius der Ältere, *Naturalis Historia*, um 79).

Die alten Griechen glaubten, dass der Gott Dionysos vom Olymp herabgestiegen war, um ihnen die Kunst des Weinmachens beizubringen. Archäologische Funde zeigen, dass der Weinbau vor etwa 7000 Jahren in Kleinasien (der heutigen Osttürkei) begann. Neben dem Wein brachte Dionysos den Menschen noch ein anderes Geschenk, dessen Wert lange Zeit unerkannt blieb: den Weinstein (Kaliumhydrogentartrat), der in alten Weinfässern und Amphoren gefunden wird (Abbildung 6). Lukrez<sup>[13]</sup> und Plinius dem Älteren<sup>[15]</sup> war der Weinstein bekannt: er schmeckt sauer, brennt mit violetter Flamme, und er wurde damals für die Herstellung von einem Dutzend Arzneien verwendet.<sup>[15]</sup> Im Mittelalter wurde der Weinstein genauer untersucht. Der persische Alchemist Abu Mūsā Jābir ibn Hayyān (bekannt in Europa unter dem Namen Geber) erkannte um 800, dass Weinstein ein Salz ist und isolierte die freie Weinsäure (in relativ unreiner Form).<sup>[104]</sup> Reine Weinsäure (zusammen mit vielen anderen organischen Säuren) wurde von Carl Wilhelm Scheele in den 1770er Jahren isoliert.<sup>[99,100]</sup> Die Verbindung war ein begehrter Be-



**Abbildung 6.** Weinsteinkristalle aus einer Flasche mit mazedonischem Wein (*Tga za jug*, Jahrgang 2003). Die rote Farbe wird von den im Wein vorhandenen Tanninen verursacht, der reine Weinstein selbst ist farblos. Die muschelförmigen Aggregate sind aus winzigen einkristallinen Kaliumhydrogentartrat-Plättchen aufgebaut, was durch Einkristall-Röntgenbeugung bestätigt wurde (durch K.M.). Die Probe wurde von Kristijan A. Kovač zur Verfügung gestellt.

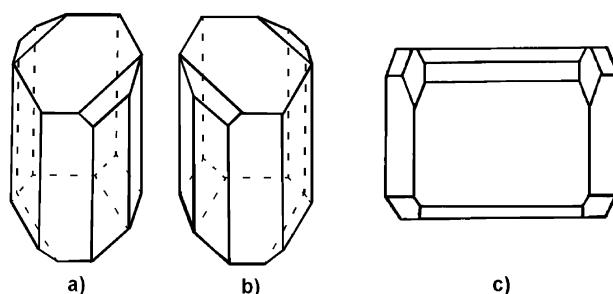
standteil vieler Kosmetika und Hausmittel (z.B. Seignette-Salz und Brechweinstein), und viele Weinkellereien wurden bald zu Produktionsstätten von Weinsäure.

Um 1818 bemerkte Paul Kestner, ein Weinsteinhersteller aus dem französischen Thann, dass noch eine weitere Substanz in seinen Fässern kristallisierte. Er dachte zuerst an Oxalsäure, erkannte aber bald, dass es etwas anderes sein musste und stellte eine größere Menge der Substanz her, indem er eine gesättigte Weinsäurelösung kochte. 1826 übergab er eine Probe an Gay-Lussac, der  $C_4H_6O_6$  als Formel bestimmte – die gleiche wie jene der Weinsäure. Er nannte diese neue Verbindung racemische Säure (nach dem Lateinischen „racemus“ = Traube, deshalb auch Traubensäure).<sup>[105]</sup>

Die nur geringen chemischen Unterschiede zwischen Weinsäure und Traubensäure (ebenfalls zwischen ihren Salzen, den Tartraten und Racematen) verblüfften die Chemiker. Dies war eine von mehreren damals bekannten isomeren Verbindungen, und viele Salze dieser beiden gleichartigen Säuren waren isomorph. Die beiden Verbindungen waren billig und leicht zu beschaffen (im 19. Jahrhundert stand die chemische Industrie erst am Anfang ihrer Entwicklung, und man konnte nur wenige chemisch reine Verbindungen kaufen), ihre Salze ließen sich einfach erzeugen, und es konnten leicht große Kristalle hergestellt werden. Damit hatte man das perfekte System für die Erforschung zweier neuer, wenig verstandener Phänomene, die möglicherweise miteinander zusammenhingen: Isomerie und Isomorphie. In den 1830er Jahren untersuchte Biot die optische Aktivität der Weinsäure und ihrer Salze (sie sind rechtsdrehend). Die Traubensäure und ihre Salze waren optisch inaktiv. Bei der Erforschung der Unterschiede zwischen den Isomeren lenkte Berzelius die Aufmerksamkeit Mitscherlichs auf das Studium der Kristall-Symmetrie der Tartrate und Racemate.<sup>[99]</sup>

Kristalle der Weinsäure und ihrer Salze waren hemiedrisch und optisch rechtsdrehend, während die Traubensäure und ihre Salze optisch inaktiv und ihre Kristalle holodrisch waren. Zwei Salze schienen aber nicht in dieses Konzept zu passen: Natriumammoniumtartrat und Natriumammoniumracemat bildeten identische Kristalle, die sich nur in ihrer optischen Aktivität zu unterscheiden schienen. Mitscherlich war verunsichert und zögerte die Veröffentlichung seiner Ergebnisse ein ganzes Jahrzehnt lang hinaus. Schließlich publizierte Frédéric Hervé de la Provostaye 1841 eine ähnliche Studie.

Das Tartrat/Racemat-Dilemma faszinierte Louis Pasteur,<sup>[106,107]</sup> der zu dieser Zeit ein Student von Biot war. Er wiederholte die Experimente sorgfältig<sup>[108]</sup> und fand bald heraus, dass die Natriumammoniumtartrat-Kristalle hemiedrische Flächen aufwiesen – ein Detail, dass sowohl Mitscherlich als auch de la Provostaye entgangen war (Abbildung 7a). Aber auch die Kristalle des Natriumammonium-



**Abbildung 7.** Kristalle von a) rechtsdrehendem Natriumammoniumtartrat b) linksdrehendem Natriumammoniumtartrat und c) optisch inaktivem Natriumammoniumracemat. Während (a) und (b) hemiedrisch und zueinander enantiomorph sind, ist (c) holodrisch.

racemats waren hemiedrisch und die ganze Probe war eigentlich ein Kristallgemisch aus „linken“ und „rechten“ hemiedrischen Flächen (Abbildung 7a,b). Unter Zuhilfenahme von Lupe und Pinzette trennte Pasteur die „linken“ von den „rechten“ Kristallen. Eine Lösung der „linken“ Kristalle war linksdrehend, und eine Lösung der „rechten“ war rechtsdrehend! Das gemeinsame Auflösen der gleichen Mengen an „linken“ und „rechten“ Kristallen ergab eine optisch inaktive Lösung. Pasteur isolierte danach die freien Säuren der „rechten“ und „linken“ Salze: erstere war mit der Weinsäure identisch, während sich bei der anderen die Richtung der optischen Drehung umkehrte. Deshalb zeigten ihre Kristalle ebenfalls „rechte“ bzw. „linke“ hemiedrische Flächen.

Aus diesen Beobachtungen zog der 25jährige Pasteur die folgenden Schlüsse:<sup>[109,110]</sup>

- 1) Traubensäure ist keine reine Verbindung, sondern ein Gemisch aus gleichen Teilen der „linken“ und „rechten“ Weinsäure, welche sich nur in der Richtung der optischen Drehung unterscheiden. Die optischen Drehungen dieser zwei Verbindungen heben sich deshalb auf, und die Traubensäure erscheint optisch inaktiv.
- 2) Die optische Aktivität von organischen Verbindungen und deren Lösungen und sowie von Flüssigkeiten beruht auf dem Nichtvorhandensein einer Molekülsymmetrie (d.h. auf Dissymmetrie).<sup>[111]</sup>

- 3) Die optische Aktivität von Kristallen, deren Lösungen (oder Schmelzen) optisch inaktiv sind, z.B. Quarz und Natriumchlorat, kommt durch die dissymmetrische Packung nicht-dissymmetrischer Moleküle zustande.
- 4) Ebenso wie ihre Kristalle sind auch die Moleküle der „linken“ und „rechten“ Weinsäure Spiegelbilder voneinander (d.h. sie sind Enantiomere).

Vom alten Biot dazu gedrängt, präsentierte Pasteur seine Entdeckung 1848 vor der französischen *Académie des Sciences*.<sup>[110]</sup> In den nächsten Jahren untersuchte er die Kristall- und Molekülsymmetrie vieler Verbindungen, z.B. von optisch aktiven und racemischen Malaten und Aspartaten.<sup>[107]</sup> Im Jahr 1853 stellte er ein drittes, optisch inaktives, Isomer der Weinsäure her, das heute als *meso*-Weinsäure bekannt ist.

Pasteurs Entdeckung der molekularen Chiralität<sup>[112]</sup> führte die Chemie in die dritte Dimension: Es war der Beginn der Stereochemie.<sup>[99,113,114]</sup> In den nächsten Jahrzehnten entwickelte sich das Molekül als Konzept von der Formel (1D) zum Diagramm (2D) schließlich gegen Ende des 19. Jahrhunderts zum dreidimensionalen Objekt. Das von van't Hoff und Le Bel<sup>[117,118]</sup> 1874 vorgeschlagene Tetraedermodell des Kohlenstoffatoms,<sup>[115,116]</sup> Werners Modell der oktaedrischen Koordinationsverbindungen (1893)<sup>[119]</sup> und Emil Fischers monumentale Arbeit über die Stereochemie von Zucker<sup>[120,121]</sup> und über Molekülprojektionen<sup>[122]</sup> (1890er Jahre) bauen alle auf der kristallographischen Arbeit von Pasteur auf. Die spontane Trennung von Natriumammoniumracemat in linke und rechte Enantiomere bei der Kristallisation war und ist die Grundlage für die Enantiomerentrennung im Labor sowie in der chemischen und pharmazeutischen Industrie.<sup>[100,114]</sup>

Es ist anzumerken, dass bei der Entdeckung der Chiralität von Molekülen Glück im Spiel war. Pasteur hatte eigentlich Isomorphieuntersuchungen geplant, und die Tartrate/Racemate waren einfach ein gut geeignetes System.<sup>[106]</sup> Vielleicht hat Pasteur also ein wenig Glück gehabt,<sup>[99,113,114]</sup> doch sein Auge für das Detail und seine Aufgeschlossenheit leiteten ihn zu einer Entdeckung, die hervorragenden Wissenschaftlern wie Mitscherlich und de la Provostaye verwährt geblieben war. In Pasteurs Worten: „Die Gelegenheit bedarf eines breiten Geistes.“<sup>[123]</sup>

Die besondere Rolle des Weinsteins für die Entwicklung der Stereochemie beschränkte sich nicht auf das 19. Jahrhundert. Während Fischers Zuordnung der relativen Konfigurationen willkürlich war und nur zu Unterscheidungszwecken erfolgte, ermöglichte die anomale Dispersion der Röntgenstrahlung eine experimentelle Bestimmung der absoluten Konfiguration. Die Grundlagen dafür wurden in den 1940er Jahren von J. M. Bijvoet gelegt.<sup>[124]</sup> Rubidiumnatriumtartrat war die erste Verbindung, deren absolute Konfiguration bestimmt wurde.<sup>[125]</sup> Der göttliche Charakter des Weinsteins (wirklich ein Geschenk von Dionysos) hat sich im Zeitalter der Röntgenbeugung erneut offenbart.

## Tot oder lebendig? Ein Ausflug in die Metaphysik

„Der Kristall ist ein chemischer Friedhof.“

Leopold Ružička

Diese unglücklichen Worte<sup>[126]</sup> von L. Ružička, Nobelpreisträger des Jahres 1939, haben zumindest unter Kristallographen eine gewisse Berühmtheit erlangt. Sie reflektieren eine in der Mitte der 20. Jahrhunderts vorherrschende Auffassung in der Chemie, die sich bei einigen Synthesechemikern bis heute leider erhalten hat. Allerdings haben ein Kristall und ein Friedhof sehr wohl ein paar Gemeinsamkeiten (Abbildung 8): Die regelmäßige, periodische und (die



Abbildung 8. Regelmäßige Anordnungen von Grabkreuzen auf dem Gedenkfriedhof von Vukovar (Kroatien), der Heimatstadt Ružičkas.<sup>[138]</sup>

meiste Zeit) statische Anordnung der Grabsteine erinnert tatsächlich an einen zweidimensionalen Kristall. Ein geübter Kristallograph mag leicht Symmetrieelemente und „Gitterebenen“ erkennen und könnte sogar versucht sein, bestimmte Gräber mit der Hilfe Millerscher Indizes zu identifizieren.

Man hielt Kristalle nicht immer für „tot“. Lukrez gab eine korrekte, wenn auch ungenaue Beschreibung des Kristallwachstumsmechanismus: Die Körper wachsen, wenn viele Atome an sie angebaut werden, und sie schrumpfen, wenn viele Atome abgebaut werden (wobei er Kristalle niemals explizit erwähnt).<sup>[127]</sup> Das ist wahrscheinlich auch die erste Beschreibung eines chemischen Gleichgewichts, ein in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts entwickeltes Konzept, das eng mit der Fällung/Kristallisation verbunden ist. Leider geriet die Arbeit von Lukrez für viele Jahrhunderte in Vergessenheit und spätere Philosophen entwickelten etwas esoterischere Ideen.

Im Mittelalter glaubte der Theologe John Duns Scotus, auch bekannt als *Doctor Subtilis*, an lebendige Kristalle. Sie wachsen wie die Pflanzen und „sterben“ beim Auflösen oder Schmelzen. Diese Ansicht hielt sich über Jahrhunderte und findet noch in Linnés *Systema Naturae* Widerhall.<sup>[22]</sup> Die Idee vom „lebenden“ Kristall wurde im 18. und 19. Jahrhundert durch die Entdeckungen in der Chemie, Physik und Geologie widerlegt.<sup>[128]</sup> Sie wurde abgelöst durch die Vorstellung eines statischen Kristalls mit regelmäßig angeordneten Atomen, der insofern einem Friedhof gleicht,<sup>[129]</sup> und das Zeitalter der Röntgenstrahlung bestätigte diese Auffassung nur. Die mo-

derne Forschung auf den Gebieten der Festkörperchemie und -physik stellt solche Vorstellungen aber zunehmend infrage. Heute werden Kristalle für viele Spezialanwendungen erzeugt, und die Materialwissenschaft beschäftigt sich mit dem Design von Kristallen, die außergewöhnliche elektrische<sup>[130]</sup> oder magnetische Eigenschaften<sup>[131]</sup> aufweisen (so genannte Funktionsmaterialien), von denen viele reversible Phasenübergänge zeigen.<sup>[132]</sup> Phasenübergänge im Festkörper sind ein eigenes Forschungsgebiet, das das Studium von Reaktionsmechanismen einschließt.<sup>[133]</sup> Viele dynamische Phänomene wie Protonentransfer,<sup>[134]</sup> Elektronentransfer<sup>[135]</sup> und magnetische Austauschwechselwirkungen<sup>[136]</sup> lassen sich am besten in Kristallen untersuchen. Weiterhin finden in Einkristallen viele chemische Reaktionen statt, von denen einige reversibel sind. Schließlich gibt es Kristalle, die speziell für die templatvermittelte Festkörpersynthese entworfen wurden.<sup>[137]</sup>

Es existiert keine eindeutige Definition von Leben. Ein Objekt wird als „lebendig“ angesehen, wenn es alle oder die meisten der folgenden Merkmale aufweist: Homöostase (erinnert an das Prinzip von Le Chatelier), Organisation (lebende Organismen sind aus Zellen aufgebaut, Kristalle und Viren aus Einheitszellen), Stoffwechsel (nicht in Kristallen und Viren), Wachstum (definitionsabhängig, Kristalle können wachsen), Anpassung (nicht bei Kristallen), Reaktion auf Reize (zählen Piezoelektrizität und Pyroelektrizität?), Fortpflanzung (man denke an Keimkristalle und „Kristalloklasten“). So gesehen erscheint die Grenze zwischen belebter und unbelebter Welt eher willkürlich.

Wir sind der festen Überzeugung, dass Kristalle unbelebte Objekte, gleichzeitig aber dynamische Gebilde sind,<sup>[139]</sup> weshalb Methoden, die lediglich ein „statisches“ Bild von ihnen geben können, ungeeignet für eine gründliche Untersuchung sind. Fasste man die Kristalle aber tatsächlich als „chemische Friedhöfe“ auf, so käme die Untersuchung ihrer Dynamik einer „chemischen Geisterbeschwörung“ gleich.

Eingegangen am 14. Februar 2013  
Online veröffentlicht am 17. September 2013  
Übersetzt von Dr. Thomas Gelbrich, Innsbruck

- 
- [1] W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1913**, 89, 248–277.  
[2] W. Friedrich, P. Knipping, M. von Laue, *Sitzungsber. Math.-Phys. Kl. Bayer. Akad. Wiss. München* **1912**, 303.  
[3] W. L. Bragg, *Nature* **1912**, 90, 410.  
[4] a) D. Schwarzenbach, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2012**, 68, 57–67;  
b) S. W. Wilkins, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2013**, 69, 1–4;  
c) W. A. Hendrickson, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2013**, 69, 51–59; d) J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 13120–13132; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 12946–12958.  
[5] a) H. Kubbinga, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2012**, 68, 2–29;  
b) J. N. Lalena, *Crystallogr. Rev.* **2006**, 12, 125–180; c) J. Lima-de-Faria, *Historical Atlas of Crystallography*, International Union of Crystallography and Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, London, **1990**.  
[6] P. Groth, *An Introduction to Chemical Crystallography*, Wiley, New York, **1906**.  
[7] W. C. Pei, *Bull. Geol. Soc. China* **1932**, 11, 109–146.  
[8] F. D’Errico, C. Gaillard, V. N. Misra, *Collection of non-utilitarian objects by Homo erectus in India. In Hominidae. Proceedings of the 2nd International Congress of Human Paleontology* (Hrsg.: Giacomo Giacobini), *Editoriale Jaca Book*, Milan, **1989**, S. 237–239.  
[9] Zum Beispiel werden in der Bibel insgesamt 23 Minerale, (darunter Unterarten von Beryll und Smaragd) erwähnt (Exodus 28:17–20; Exodus 39:10–13, Ezekiel 28:13, Tobit 13:16–17).  
[10] H. G. Liddel, R. Scott, *A Greek-English Lexicon*, Clarendon, Oxford, **1940**.  
[11] Such as: „*Solibus indomitum胶石 Alpina rigorem/sumebat nimio iam pretiosa gelu/nec potuit toto mentiri corpore gemmam,/sed medio mansit proditor orbe latex./auctus honor; liquidu crescent miracula saxi,/et conservatae plus meruistis aquae.*“, aus einer Sammlung von Gedichten des Claudianus unter [http://penelope.uchicago.edu/Thayer/E/Roman/Texts/Claudian/Carmina\\_Minora\\*/home.html](http://penelope.uchicago.edu/Thayer/E/Roman/Texts/Claudian/Carmina_Minora*/home.html).  
[12] Leider haben sich die alten Philosophen meist damit begnügt, allseits bekannte Geschichten immer wieder zu erzählen, anstatt deren Wahrheitsgehalt zu erforschen. Der Wassertropfen im Kristall ist bei weitem nicht das einzige derartige Beispiel. Plinius berichtet von Magnetbergen, an denen die Eisennägel von Stiefeln hängenbleiben und von umgekehrten Magnetbergen, die Eisen abstoßen und die man nicht betreten kann. Er erwähnt auch, dass ein Magnet, der mit Knoblauch eingerieben wird, seine Kraft verliert. Diese „Tatsache“ wurde allgemein geglaubt, bis William Gilbert am Ende des 16. Jahrhunderts die Sache tatsächlich einmal ausprobierte und die erwartete Wirkung ausblieb; siehe G. Gilbertus, *De Magnete, Magneticisque Corporibus et de Magnete Telure Physiologia Nova*, Petrus Short, London, **1600**. W. Gilbert, *De Magnete* (Englische Übersetzung: P. Fleury Mottelay), Dover Publications, New York, **1958**. Für weitere amüsante Beispiele vorwissenschaftlichen Glaubens über Kristalleigenschaften, siehe G. F. Kunz, *Curious Lore of Precious Stones*, Halcyon House, New York, **1913**.  
[13] T. Lucretius Carus, *De rerum natura*, Manuscript, um 54 v. Chr. Eine kostenlose englische Übersetzung ist abrufbar unter <http://www.perseus.tufts.edu/hopper/text?doc=Perseus%3atext%3a1999.02.0131>.  
[14] A. L. Mackay, *Symmetry* **1990**, 1, 3–17.  
[15] G. Plinius Secundus, *Naturalis historia*, manuscript, ca. 77 AD, Pliny the Elder, *The Natural History* (Englische Übersetzung: J. Bostock), Taylor & Francis, London, **1855**; auch kostenlos abrufbar unter <http://www.perseus.tufts.edu/hopper/text?doc=Plin.+Nat.+toc&redirect=true>. Gesteine, Minerale und Edelsteine werden in den beiden letzten Büchern diskutiert.  
[16] J. F. Healy, *Pliny the Elder on Science and Technology*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.  
[17] V. Biringuccio, *De La Pirotechnia Libri X*, Venetiis, **1540**. V. Biringuccio, *The Pirotechnia* (Englische Übersetzung: C. S. Smith, M. T. Gnudi), Dover Publications, New York, **1942**.  
[18] G. Agricola, *De Re Metallica Libri XVII.*, Basileae, **1556**. G. Agricola, *De Re Metallica* (Englische Übersetzung: H. C. Hoover, L. H. Hoover), Dover Publications, New York, **1950**.  
[19] Georg Bauer publizierte die meisten seiner Werke unter dem latinisierten Namen *Georgius Agricola* (lateinisch Agricola = Bauer).  
[20] Er berichtet unter anderem, dass Rubin Gifte neutralisiere und Luft reinige, die „durch abscheulichen Dampf verdorben“ ist, Diamanten würden brüchig, wenn sie mit Blut einer (männlichen) Ziege benetzt werden, Smaragde würden in Nestern von Greifen gefunden und verhinderten Epilepsie und ein Smaragd „getragen beim Beischlaf bricht an vielen Stellen“.  
[21] In der zehnten Auflage seines *Systema Naturae* Linnaeus systematisierte er nicht nur die Pflanzen, sondern auch die Tiere und Minerale. Ihm wird das folgende Zitat zugeschrieben: „*Deus creavit, Linnaeus disposuit*“ (Gott schuf, Linnaeus ordnet); Brightwell, *A Life of Linnaeus*, John van Voorst, London, **1868**.

- [22] C. Linnaei, *Systema Naturae per Regna Tria Naturae secundum Classes, Ordines, Genera, Species, Editio Decima, Laurenti Salvii, Holmiae*, **1758**.
- [23] C. Gessner, *De rerum Fossilium, Lapidum et Gemmarum*, Zürich, **1564**.
- [24] Den Ausschlag für diese Wahl gab wahrscheinlich der Ausbruch der Pest 1654–1655, dem mehr als zweihundert Schüler seiner Schule zum Opfer fielen.
- [25] H. Kermit, „The Life of Niels Stensen“ in K. Ascani, H. Kermit, G. Skytte, Niccolò Stenone (1638–1686): *anatomista, geologo, vescovo*; atti del seminario organizzato da Universitetsbiblioteket i Tromsø e l’Accademia de Danimarca, „L’Erma“ di Bretschneider, Rom, **2002**, S. 17–22.
- [26] N. Steno, *De solido intra solidum naturaliter contento Dissertationis Prodromus, sub signo Stellae*, Florenz, **1669**.
- [27] Das war auch der letzte Beitrag Stensens zur Wissenschaft. Danach studierte er Theologie, wurde 1675 zum Priester geweiht und wurde 1677 Bischof. Nach seinem Tod im Jahr 1686 wurde er in Hildesheim als Heiliger verehrt. 1988 wurde er von der römisch-katholischen Kirche offiziell seliggesprochen.
- [28] Man glaubt, dass er den Kristallumriss auf Papier zeichnete; siehe: U. Burchard, *Mineral. Rec.* **1998**, 29, 517–583.
- [29] R. Hooke, *Micrographia: or some Physiological Descriptions of Minute Bodies Made by Magnifying Glasses*, J. Martyn and J. Allestry, London, **1665**.
- [30] Durch Experiment fand Hooke auch heraus, dass aus dem Urin Wasserkristalle auskristallisiert waren: „Tasting several clear pieces of this *Ice*, I could not find any *Urinous* taste in them, but those few I tasted, seem’d as *insipid* as water.“
- [31] Der Name des Instruments ist vom griechischen Wort γωνία (Winkel) abgeleitet. Wichtig ist die Schreibweise mit einem Omega, nicht Omikron (γονο heißt Knie). 1810 schrieb Wollaston an einen Bekannten, der den entsprechenden Schreibfehler gemacht hatte „you seem disposed to bend the knee and worship your little idol“, und er nannte sein Instrument später „-ometer“. Für weitere Anekdoten im diesem Zusammenhang mit diesem Schreibfehler, siehe Lit. [28].
- [32] E. H. Kraus, *Am. Mineral.* **1918**, 3, 126–130.
- [33] Aufgrund des süßlichen Geschmacks hatte Vauquelin ursprünglich die Bezeichnung „glycinia“ gewählt (Schreibweise auch „glucinia“ und „glicinia“). Das Metall Beryllium stellte F. Wöhler 1828 aus dessen Oxid her. K. A. Walsh, D. J. Kaczinski, „History of Beryllium“ in K. A. Walsh, *Beryllium Chemistry and Processing*, ASM International, Materials Park, **2009**, S. 7–18.
- [34] W. H. Wollaston, *Proc. R. Soc. London* **1809**, 1, 337.
- [35] H. D. Deas, *Centaurus* **1959**, 6, 129–148.
- [36] W. H. Wollaston, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1809**, 99, 253–258.
- [37] In der englischen Literatur wird der Name фёдоров häufig in Fedorov transkribiert. Die hier verwendete Transliteration gibt eine bessere Annäherung an die Originalaussprache.
- [38] Bereits 1874 hat William Hallowes Miller mit einem ähnlichen Instrument experimentiert, indem er ein kleines Wollaston-Goniometer auf ein größeres aufsetzte.
- [39] Mit der Entdeckung der Röntgenstrahlung nahm die Bedeutung des optischen Goniometers ab. Obwohl sich das Interesse (wenigstens der Chemiker) jetzt mehr auf die Atomanordnung im Kristall als auf das Studium der Kristallmorphologie richtete, war das optische Goniometer immer noch weit verbreitet, wenn auch als ein Instrument von zweitrangiger Bedeutung. Hauptsächlich diente es zu Voruntersuchungen. Messungen mit Röntgenkameras erfordern eine genaue Justierung des Kristalls, und für eine analytische Absorptionskorrektur muss man die Kristallflächen indizieren. Erst mit der Verfügbarkeit von computergesteuerten Diffraktometern seit den 1970er Jahren wurden optische Goniometer überflüssig.
- [40] Posidonius und Strabo erwähnten aber einen gewissen Mochus den Phönizier, der im 12. oder 13. Jahrhundert v. Chr. gelebt haben soll, als den Begründer des Atomismus. Für die Existenz dieses mysteriösen Protophilosophen gibt es aber keinen richtigen Beweis.
- [41] Weniger bekannt ist die Präsenz des Atomismus in der altindischen Philosophie, siehe A. Berrydale Keath, *Indian Logic and Atomism*, Clarendon Press, Oxford, **1921** und M. Gangopadhyaya, *Indian Atomism: History and Sources*, K. P. Bagchi, Calcutta, Indien, **1980**.
- [42] „What seems to us the hardened and condensed/Must be of atoms among themselves more hooked/Be held compacted deep within, as ‘twere/By branch-like atoms – of which sort the chief/Are diamond stones, despisers of all blows,/And stalwart flint and strength of solid iron./And brazen bars, which, budging hard in locks’/Do grate and scream.“ (Englische Übersetzung: William Ellery Leonard).
- [43] A. I. Kitaigorodskii, *Organicheyskaya kristallokhimiya*, Izdatelstvo Akademii Nauk SSSR-a, Moskau, **1955**; A. I. Kitaigorodskii, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York, **1961**.
- [44] De la Scalla (latinisiert Julius Caesar Scaliger) muss über Cardanos Werk recht aufgebracht gewesen sein. 1557 veröffentlichte er ein sehr langes (mehr als 1000 Seiten umfassendes) Buch, *Exotericarum exercitationum liber XV. De Subtilitate, ad Hieronymum Cardanum* (Das 15. Buch der exoterischen Übungen: Über den Feinsinn, gegen Girolamo [Hieronymus] Cardano), als Widerlegung der gesamten *De Subtilitate* von Cardano.
- [45] B. Kahr, *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11, 4–11.
- [46] Die ganze Korrespondenz, von der fünf Briefe erhalten sind, zwei von Harriot und drei von Kepler, erstreckte sich über zwei Jahre (1606–1608).: J. A. Lohne, *Internationales Kepler Symposium, Weid der Stadt; Deutschland*, 1971, Hildesheim, **1973**, S. 187–215.
- [47] R. Descartes, *Discours de La méthode pour bien conduire sa raison, et chercher la vérité dans les sciences*, Ian Maire, Leiden, **1637**.
- [48] J. Kepler, *Strena, seu de Nive Sexangula*, apud Godefriedum Tambach, Frankfurt am Main, **1611**.
- [49] Eine ausgezeichnete Zusammenfassung der frühen Studien über die Form der Schneeflocken enthält G. Hellmann, *Schneekristalle: Beobachtungen und Studien*, Rudolf Mückenberger, Berlin, **1893**.
- [50] O. Magnus, *Historia de gentibus septentrionalibus*, Rom, **1555**.
- [51] Aus heutiger Sicht ist Keplers Erklärung der Gestalt von Schneeflocken fast völlig falsch – weder sind Wassermoleküle kugelförmig, noch ähnelt die Kristallstruktur von Eis einer dichten Kugelpackung.
- [52] Das war Keplers berühmte Vermutung, die bis 1998 nicht bewiesen werden konnte (der Beweis wurde 2005 publiziert); T. C. Hales, *Ann. Math* **2005**, 162, 1065–1185.
- [53] Der Aufbau verschiedener Formen aus Kugeln impliziert, dass an Kristallen nur bestimmte Winkel möglich sind. Unglücklicherweise erwähnte Hooke dies nirgendwo. Ihm wäre sonst die Entdeckung des Gesetzes der Winkelkonstanz zugeschrieben worden, da seine *Micrographia* vier Jahre vor Stenos *De solido* erschienen ist.
- [54] M. L. Frankenheim, ISI *Enzyklopädische Zeitung Oken* **1826**, 5, 497–515.
- [55] M. L. Frankenheim, ISI *Enzyklopädische Zeitung Oken* **1826**, 6, 543–565.
- [56] Das heißt 32 Punktsymmetriegruppen. Er benutzte die Bezeichnung Punktgruppe aber nicht, da die Definition einer mathematischen Gruppe erst 1829 durch Galois erfolgte und bis 1846 nicht allgemein bekannt war.

- [57] A. Bravais, *Etudes Crystallographiques*, Gauthier-Villars, im-primeur-libraire, Paris, **1866**.
- [58] I. I. Shafranovskiy, (Y)Evgraf Stepanovich Fyodorov, Izdatelstvo Akademii Nauk, Moskau, **1963**.
- [59] R. V. Galiulin, *Crystallogr. Rep.* **2003**, *48*, 899–913; R. V. Galiulin, *Kristallografiya* **2003**, *48*, 965–980.
- [60] Das Atomkonzept war von J. Dalton am Anfang des 19. Jahrhunderts wiederbelebt worden, aber „offiziell“ wurde die Existenz von Atomen und Molekülen erst 1860 vom Karlsruher Kongress akzeptiert. Allerdings gab es noch viele herausragende Chemiker, die diese Theorie nicht mochten und die Existenz von Atomen noch bis ans Ende des 19. Jahrhunderts infrage stellten.
- [61] M. P. Shakolskaya, I. I. Shafranovskiy, *Rene Zhjust Gayui*, Izdatelstvo Nauka, Moskau, **1981**.
- [62] Er ist auch als Abbé Haüy bekannt, da er Ehrendomherr von Notre Dame war. Die Tracht religiöser Ordensgemeinschaften wird als Habit bezeichnet.
- [63] G. Cuvier, *Mémoires de L'Académie Royale des Sciences* **1829**, *8*, cxiii–clxxiii.
- [64] R. J. Haüy, *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux*, Gogué & Né de La Rochelle, Paris, **1784**.
- [65] „Des Novateurs en Crystallographie, qu'on peut avec raison nommer Cristalloclastes (brise-cristaux), s'imaginet avior fait une grande découverte en nous annoçant qu'il n'y a point de troncatures, que la Nature ne tronque piont, &c.“ Vorwort in: J.-B. L. Romé de L'Isle, *Crystallographie, ou Description des formes propres à tous les corps du règne minéral, dans l'état de combinaison saline, pierreuse ou métallique*, Paris, **1783**, S. xxvii.
- [66] W. Whewell, *Hystory of the Inductive Sciences*, Vol. III., London, **1847**, S. 215–252.
- [67] Diese kategorische Sichtweise hat sich seit der Entdeckung der Quasikristalle etwas abgeschwächt.
- [68] P. Gassendi, *Syntagma philosophiae Epicuri*, Lyon, **1646**.
- [69] Oft auch nur Déodat du Dolomieu genannt, ist er besser bekannt als der Entdecker des nach ihm benannten Dolomit.
- [70] D. Dolomieu, *Sur la Philosophie Minéralogique et sur l'Espèce Minéralogique*, Bossange, Masson, and Besson, Paris, **1801**.
- [71] D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, M. Polito, *Struct. Bonding* (Berlin) **2009**, *132*, 25–50.
- [72] E. Mitscherlich, *Ann. Chim. Phys.* **1821**, *18*, 350–450.
- [73] S. I. Morrow, *J. Chem. Educ.* **1969**, *46*, 580–583.
- [74] Er entdeckte also den monoklinen Schwefel (der oberhalb von 96 °C kristallisiert).
- [75] R. Winderlich, *J. Chem. Educ.* **1948**, *25*, 500–505.
- [76] Alle früheren Tabellierungen waren fehlerhaft: dem Wasserstoffstoff wurde das relative Atomgewicht 1 zugeordnet, und die von Kohlenstoff und Sauerstoff wurden mit 6 bzw. 8 angegeben. Für Wasser kam man daher auf die Molekülfomel HO anstatt H<sub>2</sub>O. Berzelius korrigierte dies.
- [77] J. Wisniak, *Chem. Educ.* **2000**, *5*, 343–350.
- [78] G. B. Kauffman, S. H. Chooljian, *Chem. Educ.* **2001**, *6*, 121–133.
- [79] F. Wöhler, *Ann. Phys. Chem.* **1825**, *3*, 177–224.
- [80] Nach der Detonation einer seiner Fulminatproben wurde er des Gymnasiums verwiesen: F. Kurzer, *J. Chem. Educ.* **2000**, *77*, 851–857.
- [81] J. Liebig, *Ann. Chim. Phys.* **1824**, *25*, 285–311.
- [82] Heute weiß man, dass die Formeln der Cyansäure und der isomeren Fulminsäure HO<sub>2</sub>C und HOOC sind. Etwas später haben Wöhler und Liebig gemeinsam ein drittes Isomer hergestellt und beschrieben, die Isocyansäure, HNCO.
- [83] G. B. Kauffman, R. D. Myers, *J. Chem. Educ.* **1975**, *52*, 777–781.
- [84] F. Wöhler, *Ann. Phys. Chem.* **1828**, *88*, 253–256.
- [85] P. S. Cohen, S. M. Cohen, *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 883–886.
- [86] S. Esteban, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 1201–1203.
- [87] J. Liebig, F. Wöhler, *Ann. Phys.* **1830**, *20*, 394.
- [88] F. Wöhler, J. Liebig, *Ann. Pharm.* **1832**, *3*, 249–282.
- [89] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1897**, *22*, 289–330.
- [90] J. Thun, L. Seyfarth, J. Senker, J. E. Dinnebier, J. Breu, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6851–6854; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6729–6731.
- [91] B. N. Menschutkin, *J. Chem. Educ.* **1927**, *4*, 1079–1087.
- [92] Zu einer Zeit als die Idee vom Atom praktisch noch nicht existierte, führte Lomonosov auch aus, dass Materie aus Atomen bestehe, die sich zu Molekülen zusammenlagern. Außerdem verwendete er die Begriffe „Atom“ und „Molekül“ in ihrer heutigen Bedeutung. Auch mit anderen Ideen war er seiner Zeit voraus. So formulierte er den Massenerhaltungssatz (fast 50 Jahre vor Lavoisier), betrachtete die Atombewegung und leistete wichtige Beiträge zur Physik, Astronomie (er nahm an, dass die Venus eine Atmosphäre habe), Geographie und russischen Literatur (von ihm stammt die erste Grammatik der russischen Sprache). M. Muratov, *Lomonosov* (Kroatische Übersetzung: S. Kranjčević), Matica Hrvatska, Zagreb, **1947**.
- [93] Für weitere Informationen über den Isländischen Spat und seine Rolle in der Wissenschaftsgeschichte, siehe L. Kristjánsson, *Iceland spar and its influence on the development of science and technology in the period 1780–1930*, University of Iceland, Reykjavík, **2010** und L. Kristjánsson, *Hist. Geo. Space Sci.* **2012**, *3*, 117–126.
- [94] G. Ropars, G. Gorre, A. Le Floch, J. Enoch, V. Lakshminarayanan, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **2012**, *468*, 671–684.
- [95] E. Bartholin, *Experimenta crystalli islandici disdiaclastici quibus mira & insolita refractio detegitur*, Kopenhagen, Dänemark, Daniel Paulli, **1669**, *Experiments with the double refracting Iceland crystal which led to the discovery of a marvelous and strange refraction* (Englische Übersetzung: W. Brandt), Westtown, Pa., **1959**.
- [96] O. Krätz, E. Vaupel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 24–51; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 24–51.
- [97] B. Kahr, K. Claborn, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 43–58.
- [98] B. Kahr, O. Arteaga, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 79–88.
- [99] E. L. Eliel, *Croat. Chem. Acta* **1996**, *69*, 519–533.
- [100] H. A. M. Snelders, *J. Chem. Educ.* **1974**, *51*, 2–7.
- [101] Im heutigen Sprachgebrauch sind „asymmetrische“ Moleküle chiral und „symmetrisch“ bedeutet achiral. Wir wissen ebenfalls, dass in der festen oder flüssigen Phase kein SiO<sub>2</sub>-Molekül existiert und ein solches also auch nicht chiral sein kann.
- [102] B. Kahr, J. M. McBride, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1–28; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1–26.
- [103] A. Shuktenberg, Y. O. Punin, B. Kahr, *Optically Anomalous Crystals*, Springer, Dordrecht, **2007**.
- [104] Im 13. Jahrhundert zeichneten europäische Alchemisten ihre Texte oft mit „Geber“, um diesen mehr Bedeutung zu verleihen. Viele Bücher des Autors „Geber“ (für die sich keine arabischen oder griechischen Originale finden lassen) stammen wohl tatsächlich aus dem 13. Jahrhundert, und zwar von verschiedenen anonymen europäischen Autoren (gebräuchliche Bezeichnung: „Pseudo-Geber“), z.B. Paul von Taranto und Rodogero Hispanensi („Geber Hispanicus“). Die Entdeckung der Weinsäure scheint allerdings vom richtigen Geber gemacht worden zu sein.
- [105] Das ist einer der ersten Isomeriefälle und vermutlich die erste Isomerisierungsreaktion vor Wöhlers berühmter Harnstoff-synthese.
- [106] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2009**, *65*, 371–389.
- [107] R. G. Kostyanovsky, *Mendeleev Commun.* **2003**, *1*–6.
- [108] Y. Tobe, *Mendeleev Commun.* **2003**, *1*–2.
- [109] L. Pasteur, *Leçons de chimie professées en 1860*, Société Chimique de Paris, Paris, **1860**. Englische Übersetzung kos-

- tenlos abrufbar unter <http://web.lemoyne.edu/~giunta/pasteur60.html>.
- [110] L. Pasteur, *Ann. Chim. Phys.* **1848**, 24, 442–459.
- [111] Man sollte zwischen den Begriffen „Dissymmetrie“ und „Asymmetrie“ unterscheiden. Letzterer impliziert die Abwesenheit irgendwelcher Symmetrieelemente (außer der Identität), während dissymmetrische Moleküle Symmetriearchsen aufweisen können. Deshalb sind sowohl asymmetrische als auch dissymmetrische Moleküle chiral, wobei letztere sogar hochsymmetrisch sein können (M. Farina, C. Morandi, *Tetrahedron* **1974**, 30, 1819–1831). Für eine weiterführende Diskussion von Asymmetrie und Dissymmetrie, siehe M. Hargittai, I. Hargittai, *Mendeleev Commun.* **2003**, 1–2.
- [112] Nachdem Pasteur ursprünglich den Begriff „dissymmetrisch“ verwendet hatte, schlug Lord Kelvin in den 1880er Jahren den modernen Begriff „chiral“ vor. Definitionen und weiterführende Beschreibungen von Chiralität werden gegeben in: V. Prelog, *Chirality in Chemistry*, Nobel-Vortrag, 12. Dezember 1975; L. D. Barron, *Space Sci. Rev.* **2008**, 135, 187–201; J. Jonas, *New J. Chem.* **1997**, 21, 1251–1253; „Molecular Chirality“: K. Mislow, *Top Stereochem.* **1999**, 22, 1–82.
- [113] G. Nagendrappa, *Resonance* **2007**, 12, 38–48.
- [114] Z. Derewenda, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 246–258.
- [115] J. H. Van't Hoff, *Arch. Neerl. Sci. Exactes Nat.* **1874**, 9, 445–454.
- [116] E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3899–3905; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3783–3789.
- [117] J. A. LeBel, *Bull. Soc. Chim.* **1874**, 22, 337–347.
- [118] R. G. Kostyanovsky, *Mendeleev Commun.* **2004**, 14, 229–230.
- [119] K.-H. Ernst, E. R. W. P. Wild, O. Blacque, H. Berke, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10970–10977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10780–10787.
- [120] E. Fischer, *Syntheses in the purine and sugar group*, Nobel-Vortrag, 12. Dezember 1902.
- [121] H. Kunz, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4619–4632; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4439–4451.
- [122] R. Hoffmann, P. Laszlo, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1–16; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1–16.
- [123] „Dans les champs de l'observation le hasard ne favorise que les esprits préparés“. Pasteur sagte dies vermutlich in einer Vorlesung am 7. Dezember 1854 an der Universität Lille.
- [124] a) J. M. Bijvoet, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wet. B* **1949**, 52, 313–314; b) J. M. Bijvoet, *Nature* **1954**, 173, 888–891.
- [125] Die Wahl fiel nicht zufällig auf Rubidiumnatriumtartrat. Der Stand der Röntgenkristallographie in den 1940er Jahren erforderte relative einfache (d.h. aus wenigen Atomen bestehende) Moleküle mit bekannter Stereochemie sowie große Kristalle. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration beruht auf der anomalen Dispersion, und das Vorhandensein eines Schweratoms, Rubidium, war notwendig, um eine messbare anomale Dispersion zu erhalten.
- [126] J. D. Dunitz, V. Schomaker, K. N. Trueblood, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 856–867.
- [127] „For truly matter coheres not, crowds not tight./Since we behold each thing to wane away/And we observe how all flows on and off,/As 'twere, with age-old time, and from our eyes/How old withdraws each object at the end./Albeit the sum is seen to bide the same,/Unharmed, because these motes that leave each thing/Diminish what they part from, but endow/With increase those to which in turn they come,/Constraining these to wither in old age,/And those to flower at the prime (and yet/Biding not long among them). Thus the sum/Forever is replenished, and we live/As mortals by eternal give and take.“ (Übersetzung: William Ellery Leonard).
- [128] Diese Ansicht wird jedoch nicht von allen geteilt. Der Biologe Ernst Haeckel sah Kristalle als lebendige Wesen an und schrieb im frühen 20. Jahrhundert ein Buch über dieses Thema. Siehe E. Haeckel, *Crystal Souls—Studies of Inorganic Life* (Engl. Übersetzung: A. Mackay), *Forma*, **1999**, 14, 1–204.
- [129] Oder genauer eine dreidimensionale Version eines Friedhofs.
- [130] a) V. Podzorov, *Nat. Mater.* **2010**, 9, 616–617; b) C. Goh, M. D. McGehee, *The Bridge* **2005**, 35, 33–39; c) J. J. Novoa, M. Deumal, J. Jornet-Somoza, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3182–3212; d) J. S. Brooks, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2667–2694.
- [131] a) E. Coronado, P. Dey, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5419–5448; b) E. Collet, M.-H. Lamee-Cailleau, M. Buron-Le Cointe, H. Cailleau, M. Wulff, T. Luty, S.-Y. Koshihara, M. Meyer, L. Toupet, P. Rabiller, S. Techert, *Science* **2003**, 300b, 612–615.
- [132] a) R. G. Hicks, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 189–191; b) J. S. Miller, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3266–3296.
- [133] a) C. W. Siders, A. Cavalleri, *Science* **2003**, 300, 591–592; b) J. M. Cole, *Acta Crystallogr. A* **2007**, 64, 259–271; c) P. Coppens, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4344–4345; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4280–4281; d) P. Naumov, P. Makreski, G. Petruševski, T. Runčevski, G. Jovanovski, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11398–11401; e) V. Stilinović, B. Kaitner, *Cryst. Growth Des.* **2013**, 13, 1703–1711.
- [134] a) A. Katrusiak, M. Szafranski, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15775–15785; b) A. Blagus, D. Činčić, T. Friščić, B. Kaitner, V. Stilinović, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* **2010**, 29, 117–138; c) K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, M. Roboz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2006**, 62, 1051–1060; d) V. Stilinović, B. Kaitner, *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 5763–5772.
- [135] a) M. H. V. Hyungh, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5004–5064; b) D. R. Weinberg, C. J. Gagliardi, J. F. Hull, C. F. Murphy, C. A. Kent, B. C. Westlake, A. Paul, D. H. Ess, D. G. McCafferty, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 4016–4093.
- [136] K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, D. Babić, D. Pajić, N. Novosel, K. Zadro, *CrystEngComm* **2012**, 13, 7958–7964.
- [137] a) X. Gao, T. Friščić, L. MacGillivray, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 234–238; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 232–236; b) T. Friščić, L. MacGillivray, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 351–363, und dort enthaltene Literaturzitate; c) K. Biradha, R. Santra, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 950–967 und dort enthaltene Literaturzitate.
- [138] Der Gedenkfriedhof in Vukovar, errichtet für die Opfer der Schlacht um Vukovar von 1991, hat Ružička sicher nicht zu dieser Bemerkung angeregt. Er war bereits 1976 gestorben und hat die Zerstörung seiner Heimatstadt nach der Auflösung Jugoslawiens nicht erlebt.
- [139] Unter anderem aus rein praktischen Erwägungen: Es wäre grausam und gemein, lebende Organismen in Scheiben zu schneiden, zu zermahlen und zu bestrahlen.