

# Welche anorganischen Strukturen sind am komplexesten?

Sergey V. Krivovichev\*

Anorganische Strukturen · Informationstheorie ·  
Komplexität · Kristallographie · Strukturaufklärung

Die Entdeckung, dass Röntgenstrahlen an Kristallen gebeugt werden, markierte den Beginn einer neuen wissenschaftlichen Ära, die eine Vielzahl von erstaunlichen Entdeckungen über die Strukturen und Funktionen von Materie auf atomarer und molekularer Skala hervorgebracht hat. Über die letzten hundert Jahre wurden ungefähr 150 000 anorganische Kristallstrukturen aufgeklärt und bildlich dargestellt. Das Aufkommen neuer Technologien wie Flächendetektoren und Synchrotronstrahlung führte zur Strukturlösung von kristallinen Verbindungen nie dagewesener Komplexität. Allerdings fehlt bis heute eine klare quantitative Definition der strukturellen Komplexität von Kristallen. In diesem Kurzaufsatz nutzen wir die mathematische Informationstheorie, um den Komplexitätsgrad anorganischer Strukturen in Form ihres Informationsgehaltes zu charakterisieren.

## 1. Einleitung

Die Evolution von Materie hin zu Zuständen höherer Komplexität im Verlauf der Entstehung des Universums ist eines der interessantesten Themen der modernen Wissenschaft, im Besonderen der Chemie.<sup>[1]</sup> Eine Reihe von Ansätzen existiert, die eine quantitative Beschreibung der Komplexität chemischer, biologischer, technologischer und sogar sozialer Systeme ermöglichen.<sup>[2]</sup> Die meisten dieser Ansätze sind Konzepte und Techniken der Informationstheorie entlehnt, die in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts als eine Theorie zur Beschreibung von Kommunikation und Informationsübertragung entwickelt wurde.<sup>[3]</sup> Die Komplexitätstheorie ist heutzutage ein gut entwickeltes Feld der Computerwissenschaften mit interdisziplinären Anwendungen in vielen Bereichen der theoretischen und angewandten Wissenschaften.<sup>[4]</sup> Es ist jedoch interessant, dass Komplexitätstheoretiker Kristalle immer als „intuitiv einfache Objekte“ klassifiziert haben<sup>[5]</sup> – im Gegensatz zu den sehr viel komplexeren, dynamischen biologischen Systemen. Andererseits ist weitgehend akzeptiert, dass Kristallstrukturen unterschiedlich komplex sein können, was sich in den Titeln wissenschaftlicher Veröffentlichungen mit Begriffen wie

„komplizierte Struktur“, „die komplexeste Struktur“, „Komplexität“, „komplexe Überstrukturen“, „ein Meisterwerk struktureller Komplexität“ widerspiegelt.<sup>[6]</sup> Bis vor kurzem jedoch galt die Komplexität von Kristallstrukturen als ein „weitgehend qualitatives, häufig intuitives Merkmal“,<sup>[7]</sup> das sich einer quantitativen Definition entzog.

Der erste Versuch, die strukturelle Komplexität von Kristallen zu ermitteln, geht wahrscheinlich auf Linus Paulings fünfte Regel („Sparsamkeitsregel“) zur Bestimmung der Struktur komplexer Ionenkristalle zurück:<sup>[8]</sup> „Die Zahl verschiedener Bauelemente in einer Kristallstruktur ist möglichst klein“. Hawthorne<sup>[9]</sup> bemerkte, dass „diese Regel kaum gebraucht wird – außer in der Lehre –, davon abgesehen aber sicherlich gültig ist und ihre Ursache ohne Frage von Interesse ist.“

Der gewisse Vorteil von Kristallen ist, dass ihr nahezu unendliches Netzwerk von Atomen und Bindungen durch einen verhältnismäßig kleinen Ausschnitt – die Elementarzelle – beschrieben werden kann. Ein noch kleinerer Ausschnitt ist die asymmetrische Einheit, die nur symmetrisch unäquivalente Atome enthält. Um eine quantitative Definition der Komplexität von Kristallstrukturen zu erhalten, schlugen Baur et al.<sup>[10]</sup> die Verwendung von topologischen und kristallographischen Sparsamkeitsindizes (parsimony indices)  $I_t$  und  $I_c$  vor, die durch die Gleichungen (1) und (2) definiert sind ( $e$  ist die Zahl verschiedener chemischer Elemente,  $t$  und  $c$  sind die Zahlen der topologisch bzw. kristallographisch unterscheidbaren Atompositionen in der asymmetrischen Einheit):

$$I_t = (t-e)/t \quad (1)$$

$$I_c = (c-e)/c \quad (2)$$

[\*] Prof. Dr. S. V. Krivovichev

Department of Crystallography, St. Petersburg State University  
University Emb. 7/9, 199034 St. Petersburg (Russland)  
E-Mail: s.krivovichev@spbu.ru

Baur et al.<sup>[10]</sup> wiesen darauf hin, dass der topologische Sparsamkeitsindex von erstrangiger Bedeutung ist und schlugen eine Klassifizierung von Strukturen in „verschwendisch“ ( $I_t > 0.66$ ), „intermediär“ ( $0.66 > I_t > 0.33$ ) und „sparsam“ ( $I_t < 0.33$ ) vor. Beide Indizes sind unabhängig von der chemischen Komplexität und Symmetrie einer Struktur; sie geben lediglich Beziehungen zwischen der Zahl der chemischen Elemente und der Zahl der topologisch oder kristallographisch unterscheidbaren Atompositionen wieder.

Ein anderer Ansatz zur Definition von struktureller Komplexität wurde durch Lister et al. formuliert,<sup>[6b,c]</sup> die die Zahl der Atome in der asymmetrischen Einheit als ein Maß für die Komplexität einer kommensuraten Struktur benutzten. Diese Methode hat viele Vorteile, bietet aber keine geeignete Quantifizierung der Komplexität hochsymmetrischer Strukturen, wie z.B. von Paulingit, einem komplexen natürlichen Zeolithen, der durch Mackay und Klinowski<sup>[11]</sup> als eine der komplexesten anorganischen Strukturen identifiziert wurde.

Mackay<sup>[12]</sup> und später Estevez-Rams und González-Férez<sup>[13]</sup> schlugen vor, die Komplexität von Kristallstrukturen mithilfe von Algorithmen aus einer ungeordneten Abfolge von Atomen abzuschätzen. Dieses Konzept ist von großem Interesse, erfordert zum gegenwärtigen Zeitpunkt aber einen hohen Abstraktionsgrad und viel Vorstellungsvermögen und kann nicht auf eingängige Weise auf Kristallstrukturen angewendet werden.

In diesem Kurzaufsatz verwenden wir ein anderes Verfahren, um die Komplexität von Strukturen zu ermitteln. Die Methode beruht auf der vergleichsweise einfachen Anwendung von Shannons Informationstheorie und ermöglicht die quantitative Ermittlung von sowohl großen- als auch symmetriehängigen Eigenschaften komplexer Strukturen. Die symbolische und kombinatorische Komplexität von Strukturen wird also gemeinsam erfasst.<sup>[14]</sup>

## 2. Grundlegende Konzepte

Im Rahmen der klassischen Informationstheorie wird der Informationsgehalt  $H$  einer Botschaft  $M$  mit der Shannon-Formel [Gl. (3)] berechnet.  $M$  besteht aus  $v$  Symbolen (= Buchstaben), die  $k$  Äquivalenzklassen angehören.

$$H = - \sum_{i=1}^k p_i \log_2 p_i \text{ [Bits/Symbol]} \quad (3)$$



Sergey Krivovichev erhielt seinen Ph.D. (1997) und D.Sc. (2002) an der Staatlichen Universität St. Petersburg und war Postdoktorand in den USA, Deutschland, der Schweiz und Österreich. Seit 2005 ist er Professor und Direktor des Fachbereichs Kristallographie in St. Petersburg. Zu seinen Forschungsinteressen gehören die anorganische Strukturchemie, Mineralogie, Kristallographie, Kernenenergiematerialien und die Anwendung der Komplexitätstheorie auf natürliche und künstliche Objekte.

$p_i$  ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des  $i$ -ten Symbols [Gl. (4)]:

$$p_i = m_i / v \quad (4)$$

und  $m_i$  ist die Zahl der Symbole in  $M$ , die der  $i$ -ten Äquivalenzklasse angehören.

In Anlehnung an theoretische Arbeiten zur topologischen Komplexität von Graphen und Netzwerken,<sup>[2b,15]</sup> schlug Krivovichev<sup>[16]</sup> vor, die reduzierte Elementarzelle einer Kristallstruktur als eine aus  $v$  Atomen bestehende Botschaft zu betrachten. Die Atome werden gemäß ihrer kristallographischen Orbiten in Äquivalenzklassen unterteilt, d.h., zwei Atome gehören zur selben Klasse, wenn sie symmetriäquivalent sind. Diese Überlegung führte zu der folgenden Formel zur Berechnung des Strukturinformationsgehalts  $I_G$  einer Kristallstruktur [Gl. (5)]:

$$I_G = - \sum_{i=1}^k p_i \log_2 p_i \text{ [Bits/Atom]} \quad (5)$$

Hierin ist  $k$  die Zahl der kristallographischen Orbiten, und  $p_i$  ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Atoms aus dem  $i$ -ten kristallographischen Orbit [Gl. (6)]:

$$p_i = m_i / v \quad (6)$$

$m_i$  ist die Multiplizität des kristallographischen Orbiten im Verhältnis zur reduzierten Elementarzelle, und  $v$  ist die Zahl der Atome in der reduzierten Elementarzelle.

Betrachten wir als Beispiel die trikline Struktur von Lopezit,  $K_2Cr_2O_7$ ,<sup>[17]</sup> mit der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Atome der Struktur besetzen  $2i$  Wyckoff-Positionen: Es gibt vier K-, vier Cr- und vierzehn O-Positionen, was einer Gesamtzahl von 22 Äquivalenzklassen entspricht. Die Gesamtzahl von Atomen in der reduzierten Elementarzelle (die in diesem Fall mit der kristallographischen Elementarzelle übereinstimmt) ist 44. Die Atome jeder Äquivalenzklasse haben dieselbe Auftrittswahrscheinlichkeit von  $2/44 = 0.0455$ . Der Strukturinformationsgehalt von Lopezit ist durch Gleichung (7) gegeben.

$$I_G = -22 \times (2/44) \log_2 2/44 = 4.459 \text{ Bits/Atom} \quad (7)$$

Der gesamte Informationsgehalt einer Kristallstruktur ist durch Gleichung (8) bestimmt.

$$I_{G,\text{total}} = v \times I_G \text{ (Bits/Elementarzelle)} \quad (8)$$

Für Lopezit beträgt  $I_{G,\text{total}} = 44 \times 4.459 = 196.196$  Bits pro Elementarzelle (Bits/u.c.).

Der maximale Strukturinformationsgehalt  $I_{G,\text{max}}$  einer Kristallstruktur mit  $v$  Atomen tritt auf, wenn alle Atome nichtäquivalent gemäß ihrer Raumgruppe sind.  $I_{G,\text{max}}$  kann mit Gleichung (9) berechnet werden.

$$I_{G,\text{max}} = \log_2 v \text{ (Bits/Atom)} \quad (9)$$

Um  $I_G$  unabhängig von  $v$  werden zu lassen, können wir den normalisierten Strukturinformationsgehalt  $I_{G,\text{norm}}$  in Gleichung (10) definieren.

$$I_{G,\text{norm}} = I_G / I_{G,\text{max}} = -[\sum_{i=1}^k p_i \log_2 p_i] / \log_2 v \quad (10)$$

Für die Struktur von Lopezit beträgt  $I_{G,\text{max}} = \log_2 44 = 5.459$  Bits/Atom und  $I_{G,\text{norm}} = 4459/5459 = 0.817$ . Man beachte, dass  $I_{G,\text{norm}}$  ein dimensionsloser Wert zwischen 0 und 1 ist.

Die informationsbasierten Komplexitätsmaße erlauben uns die Einführung des Konzepts der Informationsdichte, die als eine Zahl von Bits an Information pro Å<sup>3</sup> definiert werden kann [Gl. (11)]:

$$\rho_{\text{inf}} = I_{G,\text{total}} / V \text{ (Bits Å}^{-3}\text{)} \quad (11)$$

Für Lopezit ist  $\rho_{\text{inf}} = 0.270$  Bits Å<sup>-3</sup>. Für eine andere Modifikation von K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>[18]</sup> ist  $\rho_{\text{inf}} = 0.156$  Bits Å<sup>-3</sup>, was bedeutet, dass diese Modifikation eine niedrigere Komplexität als Lopezit hat. Es ist wichtig, dass für die Berechnung der Informationsdichte das Volumen der reduzierten Elementarzelle verwendet werden sollte.

Bei zwei Strukturen mit gleicher Elementarzelle, aber unterschiedlicher Symmetrie wird diejenige Struktur mit der niedrigeren Symmetrie die höhere Informationsdichte (und höhere Komplexität) aufweisen. Zum Beispiel würde eine atomare Ausordnung der Kationen innerhalb einer einzelnen Elementarzelle zur Bildung einer Überstruktur mit höherer Informationsdichte im Vergleich zur ursprünglichen Struktur führen. Diese Situation zeigt, dass das Elementarzellvolumen allein nicht als ein Maß für strukturelle Komplexität verwendet werden kann, weil es lediglich die symbolische Komplexität des Systems widerspiegelt, mit dessen kombinatorischer Komplexität aber nichts zu tun hat.

Die Informationsdichte kann auch als ein Komplexitätsmaß für die Kristallstrukturen von Feststoffen gleicher Zusammensetzung benutzt werden. Die Tatsache, dass Komplexität eine Funktion sowohl des Informationsgehalts als auch des Elementarzellvolumens ist, führt dazu, dass Komplexität von der Größe der Atome und Ionen abhängt, die den betreffenden Kristall bilden, sowie von der Temperatur und vom Druck. Suanit, Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[19]</sup> und Natrosilit, Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[20]</sup> haben den gleichen Strukturinformationsgehalt (114.117 Bits/u.c.), aber ihre Informationsdichten sind drastisch verschieden (0.333 bzw. 0.242 Bits Å<sup>-3</sup>). Dies ist eine Folge der unterschiedlichen Ionenradien der Mg<sup>2+</sup>- und Na<sup>+</sup>-Ionen sowie der B<sup>3+</sup>- und Si<sup>4+</sup>-Ionen. Während die Informationsdichte also nicht benutzt werden kann, um Strukturen mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung miteinander zu vergleichen, so ist sie doch ein nützlicher Parameter, um das Verhalten von Strukturinformation im Verlauf temperatur- und druckinduzierter

Phasenübergänge zu untersuchen, d.h. wenn die chemische Zusammensetzung ein konstanter Parameter bleibt.

Tabelle 1 zeigt einen Vergleich der nach Baur et al.<sup>[10]</sup> Lister et al.<sup>[6b,c]</sup> und in dieser Studie definierten Komplexitätsparameter am Beispiel von einfachen und komplexen anorganischen Strukturen. Die Daten deuten darauf hin, dass die Verwendung informationsbasierter Komplexitätsparameter (insbesondere von  $I_{G,\text{total}}$ ) gewisse Vorteile im Vergleich zu den rein kristallographischen Parametern ( $v$ ,  $c$ ,  $I_t$  und  $I_c$ ) bietet. So ist z.B. nach intuitivem Gefühl BaTiO<sub>3</sub> komplexer als Rutil (TiO<sub>2</sub>), und Rutil ist komplexer als NaCl (Steinsalz). Beide Sparsamkeitsindizes,  $I_t$  und  $I_c$ ,<sup>[10]</sup> vermögen nicht zwischen den Komplexitäten der drei Strukturen zu unterscheiden. Ebenfalls lässt die Zahl der Atome in der asymmetrischen Einheit ( $c$ )<sup>[6b,c]</sup> keine Unterscheidung zwischen den Komplexitäten von tetragonalem Rutil und kubischem Steinsalz zu. Demgegenüber ist die Rangfolge der Strukturen gemäß  $I_{G,\text{total}}$  in Übereinstimmung mit der Intuition (in Bits pro Elementarzelle): 6.855 (BaTiO<sub>3</sub>) > 5.510 (Rutil) > 2.000 (Steinsalz). Allgemein kann gefolgert werden, dass die Sparsamkeitsindizes<sup>[10]</sup> keine ausreichende Trennschärfe besitzen und der  $c$ -Parameter die Komplexität hoch symmetrischer Strukturen unterschätzt.

Da der Gesamtinformationsgehalt der Kristallstruktur,  $I_{G,\text{total}}$ , pro Elementarzelle definiert ist, ist es möglich, eine Gesamtinformationsmenge eines bestimmten Kristalls zu berechnen. Zum Beispiel enthält 1 Mol α-Quarz (Raumgruppe P322<sub>1</sub>,  $Z = 3$ ) ungefähr  $2.00738 \times 10^{23}$  Elementarzellen (Avogadro-Zahl,  $6.02214 \times 10^{23}$ ,<sup>[21]</sup> geteilt durch  $Z = 3$ ). Der Gesamtinformationsgehalt der Kristallstruktur von α-Quarz ist  $I_{G,\text{total}} = 8.265$  Bits/u.c. Damit ist der Gesamtinformationsgehalt von 1 Mol Quarzkristall gleich  $16.59100 \times 10^{23}$  Bits. Es sollte betont werden, dass die Strukturinformation eines Kristalls, der aus Milliarden von Elementarzellen besteht, natürlich redundant oder algorithmisch komprimierbar ist.<sup>[12]</sup> Nichtsdestotrotz kann der volle Betrag dieser (redundanten) Information aus der Menge der kristallinen Substanz ausgedrückt in molaren, Gewichts- oder Volumenmengen berechnet werden. Das bedeutet, dass Information eine extensive Eigenschaft ist (so wie z.B. Masse, Entropie, Volumen), im Unterschied zu intensiven Eigenschaften wie Temperatur und Druck.

Um diesen Punkt näher zu erklären, betrachten wir die folgenden Sequenzen: a) 0101010101010101,

**Tabelle 1:** Vergleich verschiedenartig bestimmter Komplexitätsparameter anorganischer Kristallstrukturen.

Struktur	ICSD-Code	$v$ [Atome] <sup>[a]</sup>	$c$ [Atome] <sup>[b]</sup>	$I_t^{[c]}$	$I_c^{[d]}$	$I_G$ [Bits]	$I_{G,\text{total}}$ [Bits/u.c.]	$I_{G,\text{norm}}$
NaCl	53815	2	2	0	0	1.000	2.000	1.000
TiO <sub>2</sub> (Rutil)	53997	6	2	0	0	0.918	5.510	0.355
BaTiO <sub>3</sub> (kubisch)	56093	5	3	0	0	1.371	6.855	0.590
SiO <sub>2</sub> (Coesit)	36261	24	7	0	0.71	2.752	66.039	0.600
Ba <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>20</sub>	35711	124	62	0.90	0.95	5.954	738.320	0.856
Ba <sub>6</sub> Ti <sub>17</sub> O <sub>40</sub>	49576	126	34	0.89	0.91	5.057	637.137	0.725
Si <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (kubisch)	66861	1080	50	0	0.94	5.570	6015.280	0.553
Cu <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	2149	56	28	0.73	0.86	4.807	269.212	0.828

[a] Zahl der Atome pro reduzierter Elementarzelle. [b] Zahl der Atome pro asymmetrischer Einheit.<sup>[6b,c]</sup>

[c] Topologischer Sparsamkeitsindex.<sup>[10]</sup> [d] Kristallographischer Sparsamkeitsindex.<sup>[10]</sup>

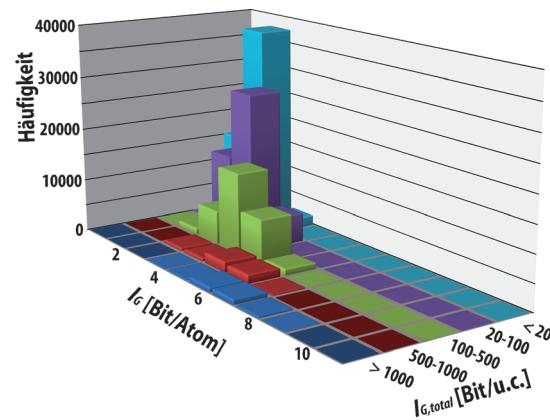
b) 101001101001101001 und c) 010001111000101101. Um diese Sequenzen zu speichern, würde ein Computer genau 18 Bits pro Sequenz benötigen, was bedeutet, dass die in Bits ausgedrückte Informationsmenge für alle drei Sequenzen identisch ist. Allerdings kann die Sequenz (c) nicht komprimiert werden, während die Sequenzen (a) und (b) algorithmisch komprimierbar sind: Die Sequenz (a) kann als „Wiederhole 01 neun Mal“, die Sequenz (b) als „Wiederhole 101001 drei Mal“ ausgedrückt werden. In gleicher Weise können Kristalle durch Wiederholen ihrer Elementarzelle im dreidimensionalen Raum konstruiert werden; der volle Informationsgehalt wird dann eine Funktion der Zahl dieser Wiederholungen sein, ebenso wie der volle Informationsgehalt der Sequenz (b) die Funktion der Zahl von Wiederholungen der Sequenz „101001“ ist. Es könnte argumentiert werden, dass im Rahmen dieses Ansatzes ein Stück Glas mehr Information enthält als ein Kristall entsprechender Zusammensetzung, weil die Struktur des Glases aufgrund der fehlenden langreichweitigen Ordnung an jeder Stelle des Glasstücks einzigartig ist. Diese Information ist jedoch bedeutungslos, weil lokale Störungen der Glasstruktur deren Eigenschaften nicht ändern würden.

Der oben vorgeschlagene  $I_G$ -Wert ist ein Maß der Strukturinformation pro Atom, während der  $I_{G,\text{total}}$ -Wert die Informationsmenge pro kleinster Einheit definiert, die durch ihre Wiederholung in drei Raumrichtungen die Gesamtstruktur aufbaut. Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, ist  $I_{G,\text{total}}$  der am besten geeignete Parameter zur Beschreibung der Komplexität einer Kristallstruktur.

### 3. Die Komplexität anorganischer Strukturen: Statistik

Um die Komplexität von anorganischen Strukturen auf einer breiteren Basis zu analysieren, wurden die Komplexitätsparameter aller Kristallstruktureinträge in der Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)<sup>[22]</sup> mithilfe des TOPOS-Programmpakets berechnet.<sup>[23]</sup> Abbildung 1 zeigt die Verteilung der ICSD-Reports bezogen auf den Informationsgehalt pro Atom ( $I_G$ ) und pro Elementarzelle ( $I_{G,\text{total}}$ ). Anhand der  $I_{G,\text{total}}$ -Werte können die Strukturen in „sehr einfach“, „einfach“, „intermediär“, „komplex“ und „sehr komplex“ eingeteilt werden (Tabelle 2). Aus Abbildung 1 lässt sich ersehen, dass es die meisten ICSD-Einträge (ungefähr 75 %) für sehr einfache und einfache Strukturen gibt. Dies spiegelt die einfache Tatsache wider, dass im Verlauf der letzten 100 Jahre strukturell und chemisch einfache anorganische Verbindungen am häufigsten studiert wurden, obwohl der gegenwärtige Trend hin zur Aufklärung von Strukturen zunehmender Komplexität geht (siehe unten).

Abbildung 2 zeigt Beziehungen zwischen dem Informationsgehalt pro Atom ( $I_G$ ) und pro Elementarzelle ( $I_{G,\text{total}}$ ) und der Zahl der Atome in der Elementarzelle ( $v$ ) (man beachte, dass alle Werte auf reduzierte Elementarzellen bezogen sind). Man sieht eine allgemeine positive Korrelation zwischen  $v$  und  $I_{G,\text{total}}$ . Allerdings können Strukturen mit gleicher Zahl von Atomen pro Elementarzelle in ihren  $I_{G,\text{total}}$ -Werten um mehrere hundert Bits voneinander abweichen, was zeigt, dass,



**Abbildung 1:** Histogramm für die Verteilung der anorganischen Kristallstrukturen in der Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) entsprechend der  $I_G$ - und  $I_{G,\text{total}}$ -Parameter.

**Tabelle 2:** Klassifizierung von anorganischen Kristallstrukturen entsprechend ihrer Komplexität (Informationsgehalt pro Elementarzelle).

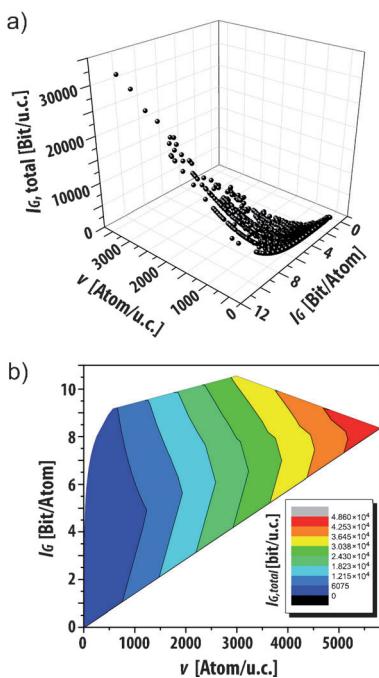
Kategorie	$I_{G,\text{total}}$ [Bits/u.c.]	Zahl der ICSD-Einträge
sehr einfach	< 20	ca. 55 000
einfach	20–100	ca. 50 000
intermediär	100–500	ca. 33 000
komplex	500–1000	ca. 5000
sehr komplex	> 1000	ca. 3000

in Übereinstimmung mit den obigen Schlussfolgerungen, der rein kristallographische  $v$ -Parameter nicht als alleiniges Komplexitätsmaß benutzt werden kann, weil  $v$  nur die Größe der Struktur berücksichtigt, nicht aber ihre Symmetrie. Der symmetrieeabhängige Parameter ist  $I_G$ , und der  $I_{G,\text{total}}$ -Parameter bietet eine Kombination von sowohl großen- als auch symmetrieeabhängigen Komplexitätsmaßen.

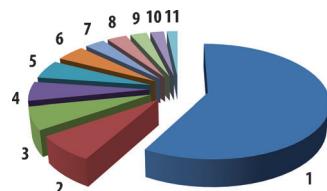
### 4. Die komplexesten anorganischen Strukturen

Abbildung 3 zeigt eine Analyse der 2000 komplexesten Strukturen in der ICSD gemäß ihrer Zugehörigkeit zu spezifischen Klassen anorganischer Verbindungen. Ungefähr 90 % dieser Strukturen basieren auf nanoskaligen Clustern, mit 82 % Mo-, W- und V-basierten Polyoxometallaten. Zu den anderen Klassen gehören: Oxide und Oxsalze (z.B. Silicate, Sulfate, Borate), Zeolithe und mikroporöse Netzwerke, intermetallische Verbindungen, Boride und Silicide, Überstrukturen einfacherer Strukturtypen, Sulfide und Selenide und Halogenide.

Die komplexeste anorganische Struktur, die bisher beschrieben wurde, ist die intermetallische Verbindung  $\text{Al}_{55.4}\text{Cu}_{5.4}\text{Ta}_{39.1}$  (ACT-71).<sup>[24]</sup> Ihr gesamter Strukturinformationsgehalt beträgt 48 538.637 Bits/u.c. Die reduzierte Elementarzelle enthält  $v = 5814$  Atompositionen, und der Strukturinformationsgehalt pro Atom ( $I_G$ ) ist 8.349 Bits. Die außergewöhnliche Komplexität dieser Struktur resultiert aus der Kombination unterschiedlicher Strukturmodule. Steurer und Mitarbeiter beschrieben dies wie folgt:<sup>[24]</sup> Die aus Ful-

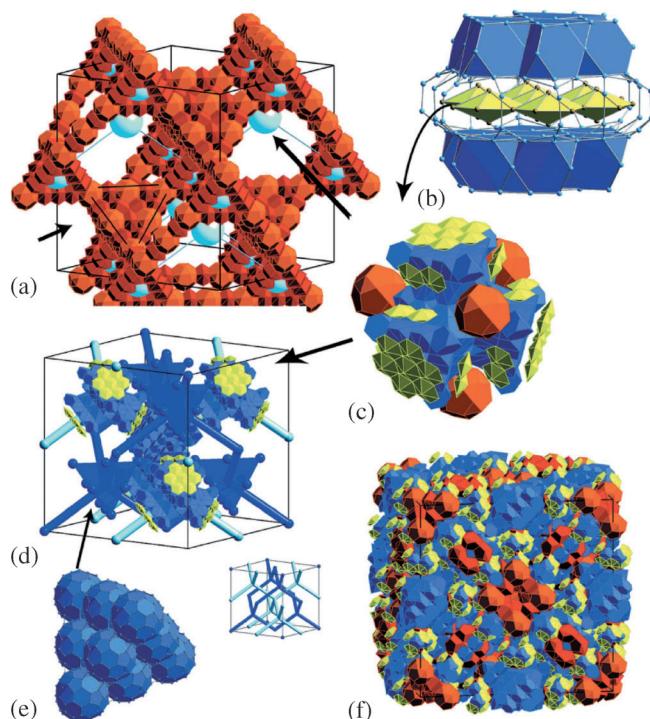


**Abbildung 2.** Beziehungen zwischen Komplexitätsparametern (ICSD-Reports): Zahl der Atome pro Elementarzelle ( $v$ ), Strukturinformationsgehalt pro Atome ( $I_G$ ) und pro Elementarzelle ( $I_{G,\text{total}}$ ): a) Punktdiagramm; jeder Punkt entspricht einem einzelnen ICSD-Report (zwei Reports mit  $I_{G,\text{total}} > 35\,000$  Bits wurden zur besseren Übersicht weggelassen). b) Höhenliniendiagramm; die Farben kennzeichnen den Wertebereich der  $I_{G,\text{total}}$ -Werte.



**Abbildung 3.** Diagramm der 2000 komplexesten anorganischen Strukturen, unterteilt nach Verbindungsklassen: 1) Mo-, W- und V-basierte Polyoxometallate; 2) Oxide und Oxsalze; 3) Strukturen, die (Nano)Cluster enthalten; 4) Zeolithe und mikroporöse Netzwerke; 5) intermetallische Verbindungen (einschließlich Boride und Silicide); 6) Fullerene; 7) sphärische Uranylperoxidcluster; 8) Überstrukturen einfacher Strukturtypen; 9) Nb- und Ti-basierte Polyoxometallate; 10) Sulfide und Selenide; 11) Halogenide.

leren-artigen  $\text{Al}_{12}\text{Ta}_{28}$ -Clustern aufgebauten Schalen (orangefarbene Polyeder in Abbildung 4a bestehend aus 40 Flächen und 76 Ecken) sind über abgeschnittene  $\text{Ta}_{15}$ -Bipyramiden (rote Polyeder bestehend aus 12 Flächen und 15 Ecken) zu einem porösen Netzwerk verknüpft, dessen große Hohlräume durch zwei Arten von supertetraedrischen Clustern besetzt sind. Die erste Art (Abbildung 4b,c) besteht aus 146 Ta-zentrierten  $\text{Al}_{12}$ -Friauf-Polyedern, hexagonalen  $\text{Ta}_8$ -Bipyramiden und  $\text{Al}_{12}\text{Ta}_{28}$ -Fullereneschalen. Die zweite Art besteht aus zehn  $\text{Al}_{102}\text{Ta}_{57}$ -Fullerenen (Abbildung 4e). Die supertetraedrischen Cluster bilden zwei verzahnte Diamantartige Netzwerke (Abbildung 4d) und ergeben zusammen mit

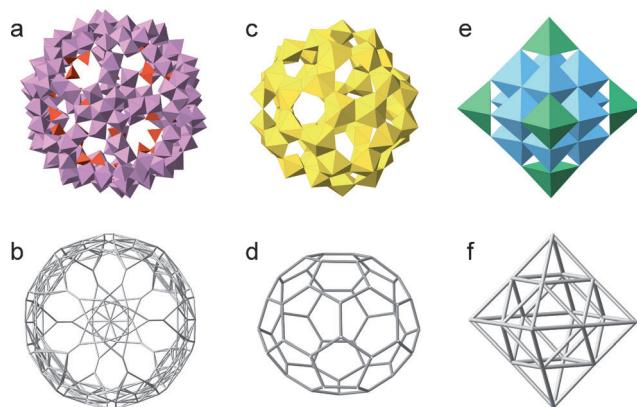


**Abbildung 4.** Strukturprinzip von  $\text{Al}_{55,4}\text{Cu}_{5,4}\text{Ta}_{39,1}$  (ACT-71). Abdruck mit Genehmigung nach Lit. [24].

dem Fullerene-Bipyramiden-Netzwerk (Abbildung 4a) die außerordentlich komplexe Elementarzelle (Abbildung 4f).

Die zweitkomplexe Struktur ist die von  $(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_{136}[(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{100}] \subset (\text{Mo})\text{Mo}_5\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_{12} - \{\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{PO}_2)\}_{20}\{\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{SO}_4)\}_{10}[(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{80}] \subset \{(\text{Mo})\text{Mo}_5\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6\}_{12}\{\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{PO}_2)\}_{12}\{\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{SO}_4)\}_{18}] - (\text{H}_2\text{O})_{400}$ .<sup>[25]</sup> Sie ist aus sphärischen Polyoxomolybdatclustern des Typs  $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}_{12}$  (Spacer)<sub>30</sub> (eines der Keplerate)<sup>[26]</sup> aufgebaut (Abbildung 5a,b). Der nanoskalige Hohlraum im Inneren der Cluster ist von einem  $(\text{H}_2\text{O})_{100}$ -„Nanowassertropfen“ besetzt, wobei die  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle in drei konzentrischen Schalen angeordnet sind. Die enorme Komplexität ( $I_{G,\text{total}} = 45341.050$  Bits/u.c.,  $v = 5128$  Atome/u.c.) ist nicht nur auf die Größe der Cluster zurückzuführen, sondern auch auf die Tatsache, dass es in der Struktur zwei kristallographisch unabhängige Cluster mit  $\bar{3}m$ - und  $2/m$ -Symmetrie gibt.

Sehr komplexe Strukturen mit riesigen Clustern sind vor allem eine Domäne der Mo-, W- und V-Polyoxometallate. Jedoch können sich auch Oxo-Nanocluster anderer Metalle zu Strukturen hoher Komplexität anordnen. Ein bekanntes Beispiel sind die sphärischen Uranylperoxidcluster, die durch Verknüpfung von Uranylionen,  $\text{UO}_2^{2+}$ , über Peroxidgruppen aufgebaut werden (Abbildung 5c,d).<sup>[27]</sup> Der bislang größte solche Cluster enthielt 120 Uranylionen, und einige der Cluster nehmen Fullerentopologien ein.<sup>[28]</sup> Bemerkenswerterweise sind nanosphärische Uranylperoxide porös und können in ihren Hohlräumen verschiedene Kationen und  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle einlagern. Abbildung 5e zeigt den  $[\text{Ti}_{12}\text{Nb}_6\text{O}_{44}]^{10-}$ -Cluster in der Struktur von  $[\text{N}-(\text{CH}_3)_4]_{20}[\text{Ti}_{12}\text{Nb}_6\text{O}_{44}]_2(\text{H}_2\text{O})_{73}$ .<sup>[29]</sup> Trotz der offensichtlich hohen Symmetrie des Clusters ( $m\bar{3}m$ ) in seiner Gerüstdarstellung

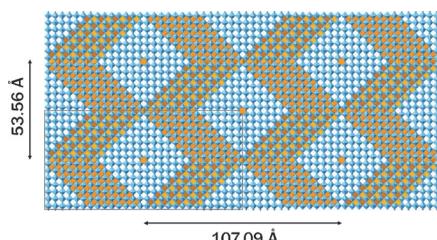


**Abbildung 5.** Beispiele von nanoskaligen Polyoxometallatclustern, die in sehr komplexen anorganischen Strukturen vorkommen (Gerüstdarstellungen zeigen die Topologie der Metall-O-Metall-Verknüpfungen): a,b) Keplerat-Cluster in der Struktur von  $\{(\text{NH}_3)_3\text{Cl}\}_2 \cdot \{(\text{Mo})\text{Mo}_5\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6\}_{12} \cdot \{\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{SO}_4)\}_{10} \cdot \{\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{PO}_2)\}_{20}$  (rosa und rote Polyeder sind Mo- bzw. P-Koordinationspolyeder); c,d) sphärisches Uranylperoxid mit  $\text{C}_{50}$ -Fullerentonologie (gelbe Polyeder sind hexagonale Uranyl-Bipyramiden); e,f) 18-kernige Ti-Nb-Polyoxometallatcluster in der Struktur von  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_{20} [\text{Ti}_{12}\text{Nb}_6\text{O}_{44}]_2 (\text{H}_2\text{O})_{73}$  (Ti- und Nb-Polyeder sind blau bzw. grün dargestellt).

(Abbildung 5 f), ist die Symmetrie der Kristallstruktur monoklin (Raumgruppe  $P2_1/c$ ).

Ein anderer Komplexitätserzeugender Mechanismus in anorganischen Materialien ist die Bildung von Überstrukturen, entweder durch atomare Ausordnung oder displazive Phasenumwandlungen. Abbildung 6 zeigt ein geordnetes schachbrettartiges Übergitter in der Struktur von  $\text{Nd}_{7/12}\text{Li}_{1/4}\text{TiO}_3$ , das durch Transmissionselektronenmikroskopie beobachtet und durch Rietveld-Verfeinerung modelliert wurde.<sup>[30]</sup> Die Struktur gehört allgemein zum Perowskit-Typ ( $\text{ABO}_3$ ) mit Ti in Position B und Li und Nd in Position A. Die Ausordnung der Li/Nd-Kationen resultiert in der Bildung von quadratischen nanoskaligen Domänen einer Li-reichen Phase, die durch zickzackförmige Nd-reiche Regionen separiert sind.<sup>[30]</sup> Die resultierende Überzelle hat die Abmessungen  $14a_p \times 28a_p \times 2a_p$ , wobei  $a_p$  der Elementarzellparameter eines einfachen Perowskites ist. Der Gesamtinformationsgehalt der Struktur ist 16 634.804 Bits/u.c. mit  $v = 1973$  Atomen/u.c.

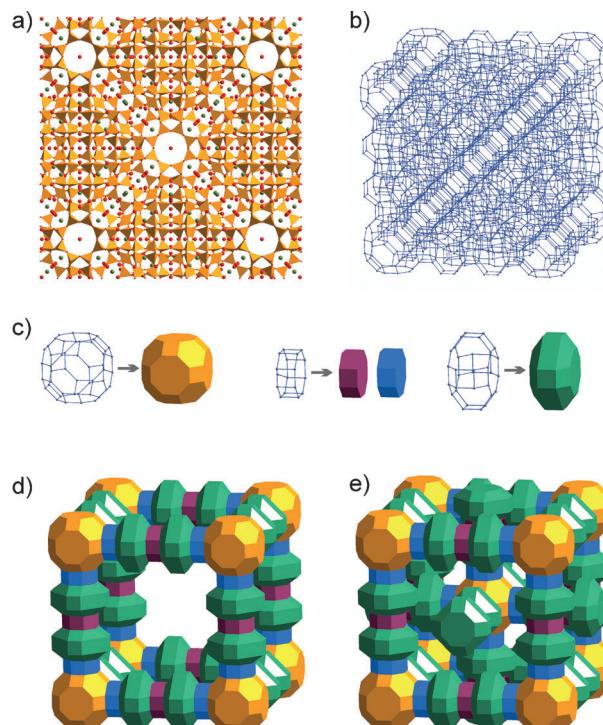
Ein Beispiel einer sehr komplexen Struktur, deren Komplexität durch displazive Phasenumwandlungen beim Abkühlen erzeugt wird, ist die Struktur von  $[\text{Mo}_2\text{P}_4\text{O}_{15}]$ , die als  $[(\text{MoO})_2\text{P}_4\text{O}_{13}]$  geschrieben werden kann.<sup>[6b,c]</sup> Die Struktur besteht aus eckenverknüpften  $\text{MoO}_6$ -Oktaedern, die über li-



**Abbildung 6.** Die Überstruktur von  $\text{Nd}_{7/12}\text{Li}_{1/4}\text{TiO}_3$  mit nanoskaligen Domänen aus quadratischen Li-reichen Regionen (weiß) und zickzackförmigen Grenzregionen einer Nd-reichen Struktur (orange).

neare  $\text{P}_4\text{O}_{13}$ -Tetramere vernetzt sind. Die topologische Komplexität der Struktur (d.h. die Komplexität ihres archetypischen Grundgerüsts) ist relativ klein ( $I_{G,\text{total}} = 144.477$  Bits/u.c.),<sup>[31]</sup> wohingegen die realen Strukturen sehr komplex sind (7748.048 Bits/u.c. für die monokline  $\alpha$ -Phase bei 120 K und 4022.549 Bits/u.c. für die trikline  $\beta$ -Phase bei 573 K).<sup>[6b,c]</sup> Die hohe Komplexität der realen Strukturen im Vergleich zu dem viel einfacheren Archetyp ist auf die erzwungene Entstehung von lokalen Bindungen zurückzuführen, die zur Bildung ausgedehnter Überstrukturen führen. Dieses Beispiel ist insofern bemerkenswert, als die Symmetrie der Hochtemperaturphase ( $\beta$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ ) niedriger ist als die Symmetrie der Tieftemperaturphase ( $\alpha$ , Raumgruppe  $Pn$ ). Allerdings ist der Informationsgehalt der Hochtemperaturphase kleiner als derjenige der Tieftemperaturphase. Zumindest in diesem Fall sinkt also der Informationsgehalt mit steigender Temperatur, trotz abnehmender Symmetrie.

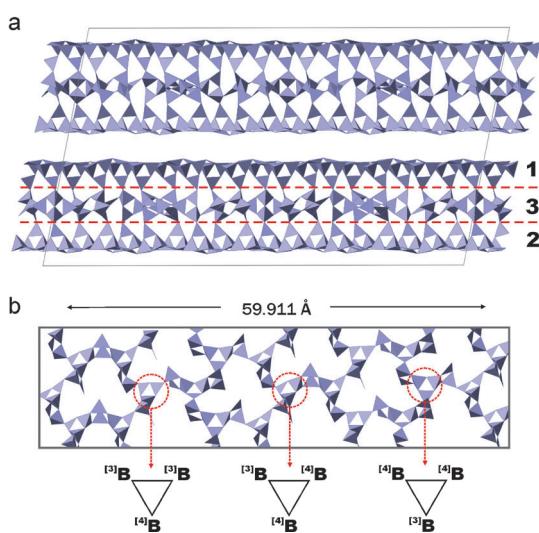
Die hohe topologische und strukturelle Komplexität von Zeolithen und mikroporösen Oxid-Netzwerken ist gut bekannt. Einer der komplexesten Zeolithe,<sup>[16c]</sup> und zugleich das bislang komplexeste Mineral,<sup>[16d]</sup> ist Paulingit,  $\text{K}_6\text{Ca}_{16}(\text{Al}_{38}\text{Si}_{130}\text{O}_{336})(\text{H}_2\text{O})_{113}$ , mit  $I_{G,\text{total}} = 6766.998$  Bits/u.c. Seine Struktur (Abbildung 7 a,b) besteht aus einem komplexen Aluminosilicat-Gerüst aus drei unterschiedlichen Arten von Sekundärbausteinen (Abbildung 7 c), die zu zwei ineinander verschachtelten **peu**-Gittern (primitiv kubisch)



**Abbildung 7.** Struktur von Paulingit a) mit Blick entlang der  $a$ -Achse und b) als Knotendarstellung des tetraedrischen Grundgerüsts. Das Grundgerüst kann man sich als bestehend aus Käfigen (c) vorstellen, die über ihre Kanten zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft sind (d). e) Zwei Grundgerüste sind ineinander verschachtelt und durch zusätzliche Knoten verknüpft (nicht gezeigt) und bilden so die vollständige Paulingit-Topologie.

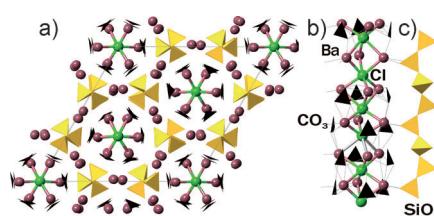
(Abbildung 7d,e) mit zusätzlichen T-Knoten verknüpft sind. Die einleuchtendste Erklärung für die Komplexität der Zeolithe ist, dass bereits vor der Kristallkeimbildung im Kristallisierungsmedium Nanocluster vorhanden sind, die sich dann zur Zeolithstruktur zusammenlagern.<sup>[33]</sup> Unter den bisher bekannten Gerüsttopologien<sup>[34]</sup> rangiert das Paulingit-Gerüst (PAU) an zweiter Stelle der topologischen Komplexität (4763.456 Bits/u.c.), davor liegt noch das SFV-Gerüst des synthetischen Zeolithen SSZ-57 (19557.629 Bits/u.c.).<sup>[35]</sup>

Oxide und Oxysalte machen ungefähr 6 % der 2000 komplexesten anorganischen Strukturen aus (Abbildung 3). Borate sind durch ihre intrinsische strukturelle Komplexität geprägt, die daher stammt, dass das  $B^{3+}$ -Ion in ein und denselben Struktur in trigonalen und tetraedrischen Koordinationsumgebungen vorliegen kann. Abbildung 8a zeigt die Anordnung der  $[B_7O_{12}]^{3-}$ -Boratschichten in der Struktur von  $Cs_3B_7O_{12}$ .<sup>[36]</sup> Jede Schicht besteht aus drei Subschichten. Die Subschichten **1** und **2** sind identisch und eher einfach, während Subschicht **3**, die die beiden Subschichten **1** und **2** verbindet, drei geometrisch verschiedene Triborateinheiten enthält (Abbildung 8b), was zu einem sehr großen Elementarzellparameter von 59.911 Å führt. Die resultierende Struktur ist sehr komplex mit einem Gesamtinformationsgehalt von 6062.598 Bits/u.c.



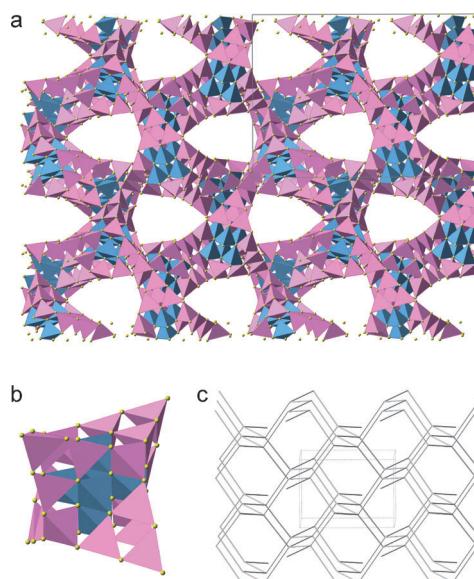
**Abbildung 8.** a) Anordnung von komplexen Boratschichten in der Struktur von  $Cs_3B_7O_{12}$  (jede Schicht kann in drei Subschichten **1**, **2** und **3** unterteilt werden) und b) Projektion der Schicht **3**, die zeigt, dass die durch rote Kreise markierten Gruppen translatorisch nichtäquivalent sind.

Die Struktur von  $Ba_{12}(SiO_3)_6(CO_3)_5Cl_2$ <sup>[37]</sup> ist ein interessantes Beispiel für den Fall, dass Strukturkomplexität durch eine komplexe chemische Zusammensetzung generiert wird. Die Struktur kann so beschrieben werden, dass Säulen aus flächenverknüpften  $ClBa_6$ -Oktaedern von triangulären  $(CO_3)^{2-}$ -Ionen, zusätzlichen  $Ba^{2+}$ -Ionen und  $[SiO_3]$ -Ketten aus eckenverknüpften  $SiO_4$ -Tetraedern umgeben sind (Abbildung 9). Die hohe Komplexität ( $I_{G,\text{total}} = 3913.746$  Bits/u.c.) wird durch die Gegenwart der kationen- und anionenzentrierten<sup>[38]</sup> Polyeder als Grundbausteine und ihre relative Anordnung in der resultierenden Struktur erzeugt.



**Abbildung 9.** a) Kristallstruktur von  $Ba_{12}(SiO_3)_6(CO_3)_5Cl_2$  mit  $[ClBa_6]^{5+}$ -Ketten aus flächenverknüpften  $ClBa_6$ -Oktaedern, die von triangulären  $(CO_3)^{2-}$ -Ionen (b),  $Ba^{2+}$ -Kationen und  $[SiO_3]$ -Ketten aus eckenverknüpften  $SiO_4$ -Tetraedern (c) umgeben sind.

Im Vergleich zu den Oxoverbindungen kommen hochkomplexe Chalkogenide (z.B. Sulfide und Selenide) deutlich seltener vor. Eines der wenigen Beispiele ist die Struktur von ICF-26 (Abbildung 10a), die aus zwei ineinander verschachtelten, aus eckenverknüpften  $[Li_4In_{22}S_{44}]^{18-}$ -Supertetraedern aufgebauten mog-Gerüsten besteht (Abbildung 10b). Ähnlich wie bei den Zeolithen wird die hohe Komplexität ( $I_{G,\text{total}} = 5444.699$  bits/u.c.) in diesem Fall durch die Gegenwart von nanoskaligen Bausteinen erzeugt, die sich zu einer Struktur mit relativ einfacher Topologie zusammenlagern (Abbildung 10c).



**Abbildung 10.** Struktur des In-Li-Sulfids ICF-26, bestehend aus zwei ineinander verschachtelten Gerüsten (a), die von eckenverknüpften  $[Li_4In_{22}S_{44}]^{18-}$ -Supertetraedern aufgebaut sind (b). Beide Gerüste haben eine relativ einfache Moganit-Topologie (c). Pink:  $InS_4$ -Tetraeder, blau:  $LiS_4$ -Tetraeder.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Die Quantifizierung der Komplexität von Kristallstrukturen durch Methoden der Informationstheorie ermöglicht ein Identifizieren der Mechanismen, die für das Auftreten von komplexen Strukturen in anorganischen Systemen verantwortlich sind. Der erste und offensichtlichste Mechanismus ist die Kombination chemisch verschiedener Komponenten in komplexen molaren Verhältnissen [z.B. in den intermetalli-

schen Phasen  $\text{Al}_{55.4}\text{Cu}_{5.4}\text{Ta}_{39.1}$  (ACT-71) oder  $\text{Ba}_{12}(\text{SiO}_3)_6\text{(CO}_3)_5\text{Cl}_2$ . Die Strukturbildung kann man sich so vorstellen, dass unterschiedliche Bausteine, die jeweils Ausschnitte einfacherer Festkörper darstellen, zu einer größeren Struktur assoziieren. Diese Eigenschaft anorganischer Strukturen kennt man als Modularität und wurde vielfach zur Beschreibung komplexerer Materialien verwendet.<sup>[39]</sup> Ein anderer Komplexitätserzeugender Mechanismus beruht auf dem Vorliegen von Clustern im Kristallisierungsmedium (Lösung, Schmelze, Gas usw.), die sich zu hoch geordneten dreidimensionalen Kristallen anordnen. Zu dieser Gruppe von komplexen Strukturen gehören verschiedene Arten von Polyoxometallaten, Clusterverbindungen und Fulleren-artigen anorganischen Festkörpern. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der gleiche Mechanismus bei der Kristallisation von porösen Gerüststrukturen aus verschiedenen Arten großer Bausteine (z.B. Zeolithen und mikroporösen Sulfidgerüsten) stattfindet. Schließlich kann Komplexität auch durch lokal erzwungene Bindungsbildungen erzeugt werden. In diesem Fall nehmen topologisch einfache Grundgerüste aufgrund von lokaler atomarer Ausordnung und der Bildung von Überstrukturen und Übergittern beim Abkühlen eine hohe strukturelle Komplexität an.

Indem wir strukturelle Komplexität durch die in der atomaren Anordnung kodierte Information ausdrücken, sind wir in der Lage, die Beziehungen zwischen dem Informationsgehalt und kinetischen und thermodynamischen Parametern in kristallinen Materialien quantitativ zu untersuchen. Zum Beispiel gelingt eine quantitative Verifizierung des Prinzips der „Simplizität“<sup>[40]</sup> das besagt, dass im Verlauf schneller Prozesse, wie der spontanen Kristallisation unter Nichtgleichgewichtsbedingungen, strukturell einfachere metastabile Phasen leichter gebildet werden als ihre komplexeren, aber stabilen Gegenstücke.<sup>[16d]</sup> Ein anderes interessantes Problem ist das Verhalten des Informationsgehalts im Verlauf druck- oder temperaturinduzierter Phasenumwandlungen. Die wahrscheinlich grundlegendste Frage betrifft die Beziehung zwischen Information und Energie<sup>[41]</sup> in Prozessen, die unter Umwandlung kristalliner Phasen ablaufen. Es sollte betont werden, dass der Informationsgehalt (oder die Informationsentropie) der hier betrachteten Kristallstrukturen nicht identisch ist mit den thermodynamischen Entropien der entsprechenden Festkörper und dem in der statistischen Mechanik verwendeten Informationsgehalt; die Beziehungen zwischen diesen Parametern sind zum gegenwärtigen Zeitpunkt unklar. Alle diese Probleme gehen weit über das Thema dieses Kurzaufsatzen hinaus und erfordern weitere Forschungen.

*Ich danke Prof. V. A. Blatov für die Einbindung informationsbasierter Komplexitätsmaße in das TOPOS-Programmpaket. Diese Arbeit wurde durch das Russian Federal Grant-in-Aid Program „Cadres“ (No. 8313) und die Russian Foundation for Basic Research (13-05-00928) unterstützt.*

Eingegangen am 21. Mai 2013,  
veränderte Fassung am 6. Juli 2013  
Online veröffentlicht am 13. Dezember 2013

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2906–2921; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2836–2850.
- [2] a) J. Avery, *Information Theory and Evolution*, World Scientific, Singapore, **2003**; b) *Complexity in Chemistry, Biology, and Ecology* (Hrsg.: D. Bonchev, D. H. Rouvray), Springer, New York, **2005**; c) *Information and The Nature of Reality, From Physics and Metaphysics* (Hrsg.: P. Davies, N. Gregersen), Cambridge University Press, Cambridge, **2010**; d) D. J. Graham, *Chemical Thermodynamics and Information Theory with Applications*, CRC, Taylor & Francis, Boca Raton, **2011**.
- [3] E. Shannon, W. Weaver, *The Mathematical Theory of Communications*, University of Illinois Press, Urbana, **1949**.
- [4] a) O. Goldreich, *Computational Complexity: A Conceptual Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, **2008**; b) A. Sanjeev, B. Boaz, *Computational Complexity: A Modern Approach*, Cambridge University Press, Cambridge, **2009**.
- [5] C. H. Bennet in *Complexity, Entropy, and the Physics of Information*. Santa Fe Institute Studies in the Sciences of Complexity (Hrsg.: W. H. Zurek), Vol. *VIII*, Addison-Wesley, **1990**, S. 137–148.
- [6] a) M. J. Buerger, V. Venkatakrishnan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1974**, *71*, 4348–4351; b) S. E. Lister, I. R. Evans, J. A. K. Howard, A. Coelho, J. S. O. Evans, *Chem. Commun.* **2004**, 2540–2541; c) S. E. Lister, I. R. Evans, J. S. O. Evans, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9271–9281; d) L. Bindi, F. Nestola, A. Guestoni, L. Secco, *Mineral. Mag.* **2010**, *74*, 999–1012; e) C. Hoch, A. Simon, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3316–3319; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3262–3265.
- [7] J. K. Burdett, C. Marians, J. F. Mitchell, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1848–1856.
- [8] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 1010–1026.
- [9] F. C. Hawthorne in *Landmark Papers: Structure Topology* (Hrsg.: F. C. Hawthorne), The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, Twickenham, **2006**, S. L12.
- [10] W. H. Baur, E. T. Tillmanns, W. Hofmeister, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1983**, *39*, 669–674.
- [11] A. L. Mackay, J. Klinowski, *Comp. Math. Appl. Part B* **1986**, *12*, 803–824.
- [12] A. L. Mackay, *Crystallogr. Rep.* **2001**, *46*, 524–526.
- [13] E. Estevez-Rams, R. González-Férez, *Z. Kristallogr.* **2009**, *224*, 179–184.
- [14] W. Steurer, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2011**, *A67*, C184.
- [15] a) N. Rashevsky, *Bull. Math. Biophys.* **1955**, *17*, 229–235; b) E. Trucco, *Bull. Math. Biophys.* **1956**, *18*, 129–135; c) D. Bonchev, *SAR QSAR Environ. Res.* **2003**, *14*, 199–214; d) M. Dehmer, A. Mowshowitz, *Inform. Sci.* **2011**, *181*, 57–78.
- [16] a) S. V. Krivovichev, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2012**, *68*, 393–398; b) S. V. Krivovichev, *Struct. Chem.* **2012**, *23*, 1045–1052; c) S. V. Krivovichev, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *171*, 223–229; d) S. V. Krivovichev, *Miner. Mag.* **2013**, *77*, 275–326.
- [17] T. J. R. Weakley, E. R. Ylvisaker, R. J. Yager, J. E. Stephens, R. D. Wiegel, M. Mengis, P. Wu, P. Photinos, S. C. Abrahams, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2004**, *60*, 705–715.
- [18] S. V. Krivovichev, E. V. Kir'yanova, S. K. Filatov, P. C. Burns, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2000**, *56*, 629–630.
- [19] G.-C. Guo, W.-D. Cheng, J.-T. Chen, H.-H. Zhuang, J.-S. Huang, Q.-E. Zhang, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1995**, *51*, 2469–2471.
- [20] A. K. Pant, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 1077–1083.
- [21] P. J. Mohr, B. N. Taylor, D. B. Newell, *Rev. Mod. Phys.* **2008**, *80*, 633–730.
- [22] Inorganic Crystal Structure Database. FIZ Karlsruhe GmbH **2012**.
- [23] V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, V. N. Serezhkin, *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 1193.
- [24] T. Weber, J. Dshemuchadse, M. Kobas, M. Conrad, B. Harbrecht, W. Steurer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2009**, *65*, 318–325.

- [25] T. Mitra, P. Miró, A.-R. Tomsa, A. Merca, H. Bögge, J. B. Ávalos, J. M. Poblet, C. Bo, A. Müller, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1844–1852.
- [26] A. Müller, P. Gouzerh, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7431–7463.
- [27] a) P. C. Burns, *Miner. Mag.* **2011**, *75*, 1–25; b) J. Qiu, P. C. Burns, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1097–1120.
- [28] a) T. Z. Forbes, J. G. McAlpin, R. Murphy, P. C. Burns, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2866–2869; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2824–2827; b) G. E. Sigmon, D. K. Unruh, J. Ling, B. Weaver, M. Ward, L. Pressprich, A. Simonetti, P. C. Burns, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2775–2778; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2737–2740; c) J. Ling, C. M. Wallace, J. E. S. Szymanowski, P. C. Burns, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7429–7431; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7271–7273.
- [29] C. A. Ohlin, E. M. Villa, J. C. Fettinger, W. H. Casey, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5716–5718; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5634–5636.
- [30] B. S. Guilton, H. Wu, P. K. Davies, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2860–2862.
- [31] G. Costentin, A. Leclaire, M. M. Borel, A. Grandin, B. Raveau, *Z. Kristallogr.* **1992**, *201*, 53–58.
- [32] E. K. Gordon, S. Samson, W. B. Kamb, *Science* **1966**, *154*, 1004–1007.
- [33] A. Depla, E. Verheyen, A. Veyfeyken, M. Van Houteghem, K. Houthoofd, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, C. E. A. Kirschhock, J. A. Martens, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11077–11088.
- [34] C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2007**.
- [35] C. Baerlocher, T. Weber, L. B. McCusker, L. Palatinus, S. I. Zones, *Science* **2011**, *333*, 1134–1137.
- [36] G. Nowogrocki, N. Penin, M. Touboul, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 795–803.
- [37] A. M. Il'yinets, Yu. A. Malinovskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1985**, *282*, 890–894.
- [38] S. V. Krivovichev, O. Mentre, O. I. Siidra, M. Colmont, S. K. Filatov, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6459–6535.
- [39] a) G. Ferraris, E. Mackovicky, S. Merlini, *Crystallography of Modular Materials*, Oxford University Press, Oxford, **2004**; b) M. G. Kanatzidis, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 359–368.
- [40] J. R. Goldsmith, *J. Geol.* **1953**, *61*, 439–451.
- [41] a) R. Landauer, *Phys. Lett. A* **1996**, *217*, 188–193; b) A. Bérut, A. Arakelyan, A. Petrosyan, S. Ciliberto, R. Dillenschneider, E. Lutz, *Nature* **2012**, *483*, 187–190.