

Systems, welches aus lauter parallel zueinander geschalteten, je einen Reibungsmechanismus tragenden Federn besteht. Der zeitliche Verlauf der Spannung, welche anschliessend an eine rasch erzeugte Dehnung beobachtet wird, lässt sich nämlich in allen diesen Fällen durch eine Beziehung vom Typus der Gleichung (1) darstellen.

Basel, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

## 59. Krystalsymmetrie und Eigensymmetrie der Molekeln

von E. Brandenberger.

(17. I. 47.)

Im Verlaufe von Krystallstrukturbestimmungen werden immer wieder Fälle namhaft gemacht, bei welchen die Eigensymmetrie der Molekeln oder Radikale, wie sie diesen aus chemischen Erwägungen zugeschrieben wird, mit der am entsprechenden Krystall feststellbaren Symmetrie in Widerspruch zu stehen scheint. Um die beiderlei Tatsachen miteinander in Einklang zu bringen, wird in neuerer Zeit bevorzugt zur Annahme gegriffen, es liege eine nicht streng nach den Gesetzen der Strukturtheorie gebaute Krystallstruktur vor. Dabei wird insbesondere der Befund einer hohen (z. B. kubischen oder wirteligen) Krystalsymmetrie bei nicht entsprechend hoher Symmetrie der Molekeln selber als Ergebnis einer bloss statistisch-unregelmässigen Anordnung der Molekeln hinsichtlich ihrer gegenseitigen Stellung zueinander angesehen oder aber als Folge einer Rotation der Molekeln um bestimmte ausgezeichnete Achsen betrachtet. So hat auch neuerdings wieder *W. Nowacki* im Fall des Chinolidins<sup>1)</sup> diese Schlussweise angewandt, um die kubische Krystalsymmetrie dieser Verbindung bei bloss vier Molekeln von der Eigensymmetrie  $C_{3v}$ — $3m$  in der Elementarzelle zu deuten (die Annahme der trigonalen Molekelsymmetrie  $C_{3v}$  wird dabei aus den Ergebnissen der Erkundung der chemischen Konstitution übernommen). Obgleich diese Deutung zutreffen kann, legt doch auch dieses Beispiel nahe, erneut<sup>2)</sup> darauf hinzuweisen, dass auf Grund der beobachtbaren Daten derartige Folgerungen keineswegs als eindeutig begründet gelten dürfen. Es sind vielmehr hier und in andern Fällen in mehrfacher Richtung Einwände zu berücksichtigen:

1. Zunächst dahin gehend, dass sich auch bei der von *W. Nowacki* untersuchten Verbindung wie in vielen analogen und ähnlich ausgewerteten Fällen der Nachweis einer kubischen Symmetrie des Krystalls allein darauf gründet, dass neben dem optisch isotropen Verhalten der Verbindung die Interferenzen ihres Pulverdiagramms sich einem kubischen Gitter zuordnen lassen. Das aber heisst einzig, dass die Metrik des Gitters (die Gitterform) kubisch ist, besagt indes noch längst nicht, dass unter allen Umständen kubische Symmetrie vorzuliegen braucht, indem ja ganz allgemein kubische Metrik eine zwar notwendige, jedoch keineswegs hinreichende Bedingung für eine kubische Symmetrie darstellt<sup>3)</sup>. Selbst eine bloss pseudokubische Symmetrie wird durch die Feststellung einer kubischen Metrik noch nicht bewiesen, auch dann nicht, wenn innerhalb des Nachweisbaren optisch ein isotropes Verhalten gefunden wird<sup>4)</sup>.

2. Dazu kommt, dass aus dem Fehlen aller Interferenzen mit gemischten Indizes nur dann auf eine allseits flächenzentrierte Translationsgruppe geschlossen werden darf,

<sup>1)</sup> *W. Nowacki*, *Helv.* **29**, 1798 (1946).

<sup>2)</sup> *E. Brandenberger*, *Schweiz. Mineralog. Petrogr. Mitt.* **13**, 91 (1933).

<sup>3)</sup> *E. Brandenberger*, *Z. Kr. [A]* **76**, 1 (1930) und *Angewandte Kristallstrukturlehre*, Berlin 1938.

<sup>4)</sup> *E. Brandenberger*, *Schweiz. Mineralog. Petrogr. Mitt.* **26** (1946) (im Druck).

falls feststeht, dass der Interferenzversuch mit Sicherheit zwischen identischen (also einander parallel gestellten und parallel gleich umgebenen) Molekeln und zueinander nicht identischen, beispielsweise nur gleichwertigen zu unterscheiden gestattet<sup>1</sup>). Gerade im Falle „kugelförmiger“ Molekeln (wie beim Beispiel des Chinuclidins) dürfte dies, speziell wenn es sich um offensichtlich nur unvollkommen gebaute Krystalle handelt und diese nur der Untersuchung nach der Pulvermethode zugänglich sind, sehr oft nicht zutreffen. Damit beschränkt sich aber die Aussage des Röntgendiagramms auf die Anordnung der Molekelzentren und muss die gegenseitige Stellung der Molekeln im Raume der einzelnen Elementarzelle offen bleiben. Das bedeutet, dass als mögliche Symmetriefälle nicht nur jene mit der allseits flächenzentrierten Translationsgruppe  $F$ , sondern auch solche mit dem einfach primitiven Gitter  $P$  in Betracht zu ziehen sind. Derartige Möglichkeiten gibt es im Rahmen der kubischen Raumsysteme eine ganze Reihe, indem eine Anordnung der Teilchen zu einer Struktur mit Molekelzentren in  $(000)$ ,  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ ,  $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ ,  $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  z. B. auch in den Raumgruppen  $T^1-P23$ ,  $T^1-P2_13$ ,  $T_n^2-Pn3$ ,  $T_{11}^6-Pa3$ ,  $T_d^1-P\bar{4}3m$ ,  $O^2-P4_23$ ,  $O_h^4-Pn3m$  möglich ist. Für das Chinuclidin dürften hinunter insbesondere die Fälle  $T^1$ ,  $T^4$  und  $T_d^1$  Bedeutung erlangen, weil die Eigensymmetrie der fraglichen Punktlagen bei den zwei ersten Raumsystemen  $C_3-3$ , im Falle des letzteren  $C_{3v}-3m$  ist, also mit der Molekelsymmetrie verträglich wäre, wie sie der chemischen Strukturformel entspricht. Dabei ist allerdings nicht zu übersehen, dass die Eigensymmetrie einer Molekel wie überhaupt jeglicher Atomkonfiguration (also nicht nur molekularer, sondern auch kristalliner Atomverbände) wesentlich höher sein kann als die Symmetriebedingungen der entsprechenden Punktlagen des zugehörigen Raumsystems. Darauf beruht ja unter anderem, weshalb die Zuordnung der Krystallarten — Molekel- und Krystallverbindungen — zu den verschiedenen Raumgruppen über die Symmetrieverhältnisse der massgebenden Bauzusammenhänge der Krystallstruktur häufig nichts Wesentliches aussagt<sup>2</sup>).

3. Widersprüche, wie sie bei Strukturbestimmungen von der hier interessierenden Art bestehen, können schliesslich auch darauf beruhen, dass Pseudoperioden zu eigentlichen Translationsperioden gewählt werden. Die Schwierigkeit, bei der fraglichen Krystallstruktur eine den Gesetzen der Strukturtheorie entsprechende Atomanordnung zu finden, wird dann ohne weiteres behoben, wenn von der vermeintlichen Elementarzelle, welche nur eine Pseudozelle ist, zur eigentlichen Elementarzelle übergegangen wird. Auch in dieser Beziehung verlangt eine Untersuchung wie jene am Chinuclidin, die nur unter Verwendung der Pulvermethode ausführbar war und Krystalle von beeinträchtigtem Interferenzvermögen zu verwenden hatte, eine besonders vorsichtige Interpretation, indem unter diesen Umständen sehr leicht Interferenzen von geringer Intensität übersehen und dementsprechend dann die Translationsperioden zu klein gewählt werden<sup>3</sup>).

Aus alledem folgt, dass die von *W. Nowacki* beim Chinuclidin und bereits von manchen andern Autoren bei andern Verbindungen früher angewandte Schlussweise nur eine unter mehreren, an sich zunächst völlig gleichberechtigten darstellt. Erst, wenn erwiesen ist, dass keine der hier erwähnten, weitem Möglichkeiten einer strukturtheoretisch „normalen“ Krystallstruktur zutreffen kann und das experimentelle Material hierzu überhaupt ausreicht, erhält die Annahme statistischer Ordnung oder einer Rotation der Molekel den hinreichenden Grad von Sicherheit.

Laboratorium für technische Röntgenographie und Feinstrukturuntersuchung an der Eidg. Materialprüfungsanstalt und am Mineralogischen Institut der E.T.H.

<sup>1</sup>) Siehe hierüber ausführlich bei *E. Brandenberger*, *Angewandte Kristallstrukturlehre*, S. 155f.

<sup>2</sup>) *E. Brandenberger*, *Röntgenographisch-analytische Chemie*, Basel 1945 (speziell S. 266f.).

<sup>3</sup>) Ein Beispiel hierfür bei *R. L. Parker* und *E. Brandenberger*, *Schweiz. Mineralog.-Petrogr. Mitt.* **26**, 12 (1946).