

## Werk

**Titel:** Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

**Jahr:** 1903

**Kollektion:** Mathematica

**Digitalisiert:** Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

**Werk Id:** PPN360709532

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

**LOG Id:** LOG\_0268

**LOG Titel:** II. Die Strukturtheorien und die 230 Strukturgruppen.

**LOG Typ:** chapter

## Übergeordnetes Werk

**Werk Id:** PPN360504019

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

## Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

## Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen  
Georg-August-Universität Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen  
Germany  
Email: [gdz@sub.uni-goettingen.de](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

physikalischen Eigenschaften, denen ausser der Krystallgruppe noch ein Symmetriezentrum zukommt, ergibt sich, indem man die Krystallgruppe mit einer Inversion multipliziert (Nr. 31). Für solche physikalischen Eigenschaften werden sich daher mehrere Krystallklassen auf eine einzige reduzieren; es bleiben nur diejenigen übrig, die bereits in Nr. 31 als mit einem Symmetriezentrum behaftet aufgeführt wurden, nämlich die Gruppen  $O^h$  und  $T^h$  vom regulären System,  $D_6^h$  und  $C_6^h$  vom hexagonalen,  $D_4^h$  und  $C_4^h$  vom tetragonalen,  $D_3^d$  und  $C_3^i$  vom rhomboedrischen,  $D_2^h$  und  $C_2^h$  vom rhombischen und die Gruppe  $S_2$  vom monoklinen System.

In mancher physikalischen Hinsicht können sich die 32 Klassen noch weiter reduzieren. So ist für gewisse optische Erscheinungen die Krystallsymmetrie stets mit der Symmetrie einer zentrischen Fläche zweiter Ordnung, nämlich eines Ellipsoids, identisch. Ein solches ist entweder eine Kugel, ein Rotationsellipsoid oder ein dreiaxiges Ellipsoid. Demgemäss besitzen in dieser Hinsicht die Krystalle des regulären Systems die Kugelsymmetrie, die des hexagonalen, tetragonalen und rhomboedrischen Systems die Symmetrie eines Rotationsellipsoids und die übrigen die Symmetrie eines dreiaxigen Ellipsoids<sup>104</sup>).

Allgemein gilt der Satz, dass die Symmetriegruppe, die einem Krystall in Bezug auf eine gewisse physikalische Eigenschaft zukommt, immer dann mit der spezifischen Symmetriegruppe des Krystalles identisch ist, wenn die physikalische Eigenschaft *keine* Eigensymmetrie besitzt, was z. B. für die pyroelektrischen Erscheinungen der Fall ist. Wenn aber der physikalischen Eigenschaft eine gewisse Eigensymmetrie zukommt, so besitzt der Krystall bezüglich dieser Eigenschaft diejenige Symmetrie, die aus der Verbindung dieser spezifischen Symmetrie mit der Krystallsymmetrie besteht<sup>105</sup>).

## II. Die Strukturtheorien und die 230 Strukturgruppen.

### 35. Die Raumgitter und die Gruppen von Translationen.

Wie in Nr. 26 erwähnt wurde, führen die Strukturtheorien auf das mathematische Problem, alle möglichen *regelmässigen Molekelanordnungen* resp. alle *regelmässigen Punktsysteme* zu bestimmen.

104) Nach der Lage des Ellipsoids zum Krystall hat man *fünf* Klassen zu unterscheiden. Für weitere Beispiele vgl. *Schoenflies*, Krystallsysteme, p. 227 ff.; *Hilton*, Crystallography, p. 98 ff.

105) Diese Symmetrie braucht nicht immer eine der 32 Klassen zu sein, wie es in dem obigen Beispiel der Fall ist, wo die Symmetrie einer Kugel auftritt. Vgl. Anm. 94.

Die einfachsten regelmässigen Punktsysteme sind die *Raumgitter*, bestimmt durch die sämtlichen Schnittpunkte dreier Scharen äquidistanter paralleler Ebenen, die den Raum in lauter kongruente Parallelepipeda *II* zerlegen<sup>106</sup>). Jede dieser Ebenen enthält unendlich viele Punkte des Gitters, die ein Netz kongruenter Parallelogramme darstellen, und heisst deshalb *Netzebene*. Desgleichen enthält auch *jede* Ebene, die drei Gitterpunkte verbindet, ein Netz kongruenter Parallelogramme und wird demgemäss als Netzebene bezeichnet. Ferner enthält jede Gerade, die zwei Gitterpunkte verbindet, unendlich viele Gitterpunkte in gleichen Abständen. Der Abstand von zwei benachbarten Punkten dieser *Punktreihe* heisst ihr *Parameter*. Ausser dem Raumgitter betrachten wir noch die sämtlichen eben erwähnten kongruenten Parallelepipeda *II*. Augenscheinlich ist jedes von ihnen von der Gesamtheit der übrigen auf gleiche Art umgeben; man sagt deshalb, dass sie eine *reguläre Raumteilung* bestimmen (Nr. 44). Auch erfüllen sie den Raum *lückenlos*.

Wird als *Deckbewegung* des Raumgitters resp. der Raumteilung eine solche Bewegung bezeichnet, die jeden Gitterpunkt in einen Gitterpunkt, also auch die Parallelepipeda ineinander überführt, so gibt es für ein Raumgitter unendlich viele *Schiebungen* oder *Translationen*, die Deckbewegungen sind. Übt man nämlich auf ein Parallelepipeton *II* diejenige Translation aus, die es in irgend ein anderes Parallelepipeton überführt, so gehen alle Parallelepipeda ineinander, und das Raumgitter in sich über. Es ist daher jede Translation eine Deckbewegung, die nach Länge und Richtung gleich der Verbindungslinie zweier Gitterpunkte ist.

Unter allen diesen Translationen gibt es drei einfachste, nämlich diejenigen, die nach Länge und Richtung durch die Kanten von *II* dargestellt werden; wir bezeichnen sie durch  $\tau_x, \tau_y, \tau_z$ .<sup>107</sup>) Diese heissen *primitive Translationen*<sup>108</sup>) des Gitters. Wendet man nämlich den im Gebiet der Zusammensetzung der Strecken üblichen Begriff

106) Die Raumgitter und ihre Eigenschaften werden zuerst von *C. F. Gauss*, Gött. gelehrte Anzeigen 1831, Juli 9. und Journ. f. Math. 20 (1831), p. 318 erwähnt. Vgl. auch Werke 2 (1863), p. 188.

107) Die Bezeichnung setzt die Kanten von *II* als Koordinatenachsen voraus.

108) Weitere Sätze über solche Translationen ergeben sich durch Verallgemeinerung derjenigen, die man über die Perioden der elliptischen Funktionen ableitet (vgl. Encykl. Bd. II B Art. *Harkness*, Elliptische Funktionen). Z. B. gibt es für ein Gitter unendlich viele Tripel primitiver Translationen. Dasselbe Gitter kann also auf mannigfache Art als Schnitt von drei Scharen paralleler Ebenen erhalten werden. Das von je drei primitiven Translationen gebildete Parallelepipeton hat konstantes Volumen u. s. w.

der *geometrischen Summe* an, so ist jede Translation  $\tau$ , die zwei Gitterpunkte verbindet, in der Form

$$(5) \quad \tau = m_1 \tau_x + m_2 \tau_y + m_3 \tau_z$$

darstellbar, wo  $m_1, m_2, m_3$  irgendwelche positive oder negative ganze Zahlen sind. Diese Gleichung besagt, dass die Lagenänderung, die durch die Translation  $\tau$  herbeigeführt wird, mit derjenigen äquivalent ist, die durch  $m_1$ -malige Folge der Translation  $\tau_x$ ,  $m_2$ -malige von  $\tau_y$  und  $m_3$ -malige von  $\tau_z$  entsteht.

Es ist klar, dass alle Translationen, die ein Gitter in sich überführen, eine Gruppe bilden; zu jedem Gitter gehört also eine Translationsgruppe. Es ist aber auch das Umgekehrte der Fall. Geht man nämlich von irgend drei Translationen  $\tau_x, \tau_y, \tau_z$  aus, die ein Parallelepipedon  $II$  bestimmen und unterwirft dies den sämtlichen durch die Gleichung (5) definierten Translationen, so bilden die Ecken aller aus ihm hervorgehenden Parallelepipeda dasjenige Raumgitter, dessen drei erzeugende Ebenenscharen den Seitenflächen von  $II$  parallel sind, und sämtliche Translationen, die dies Raumgitter in sich überführen, sind mit denen von Gleichung (5) identisch.

**36. Einteilung der Raumgitter nach der Symmetrie.** Man kann den Raumgittern Symmetrieeigenschaften erteilen, wenn man das Parallelepipedon  $II$  geeignet wählt, und zwar so, dass es selbst eine gewisse Symmetrie besitzt. Wir bezeichnen es als das *charakteristische Parallelepipedon*. Wählt man z. B.  $II$  als gerade quadratische Säule und legt durch die Mitte dieser Säule alle ihre Symmetrieachsen und Symmetrieebenen, so sind sie zugleich Symmetrieachsen und Symmetrieebenen des Raumgitters; das Gleiche gilt für die Mitte einer jeden derartigen Säule und sogar auch für ihre Eckpunkte.

Die Aufgabe, alle in Bezug auf die Symmetrie zu unterscheidenden Raumgitter zu finden<sup>109</sup>), führt zu folgenden *vierzehn* Typen.

1) Die Gitter vom *regulären Typus*. Deren gibt es drei Arten. Die einfachste besteht aus lauter Würfeln, deren Ecken die Gitterpunkte bilden. Die andern ergeben sich, wenn man noch die Mitten der Würfel oder die Mitten der Seitenflächen hinzufügt; das charakteristische Parallelepipedon ist in beiden Fällen ein Rhomboeder<sup>110</sup>).

109) Diese Aufgabe wurde zuerst von *M. L. Frankenheim* behandelt; vgl. die Lehre von der Cohäsion, Breslau, 1835, p. 311, und System der Krystalle, Nova Acta Leopoldina 29 (1842), p. 483. Eine zweite elegante Lösung gab *A. Bravais*, Journ. éc. polyt. 19, Heft 33 (1850), p. 1. Die Lösung von *Frankenheim* enthält ein Versehen, vgl. Anm. 42. Vgl. auch *L. Sohncke*, Ann. Phys. Chem. 132 (1867), p. 75.

110) Damit ist gemeint, dass alle Flächen von  $II$  Rhomben sind; ein reguläres Rhomboeder ist es nicht.

2) Die Gitter vom *hexagonalen Typus*. Es giebt nur eine Art. Das charakteristische Parallelepipedon ist eine gerade rhombische Säule; die in eine und dieselbe Ebene fallenden Grundflächen bilden ein rhombisches Netz, das zugleich ein Netz von regulären Dreiecken oder auch von zentrierten regulären Sechsecken darstellt.

3) Die Gitter vom *tetragonalen Typus*. Es giebt zwei Arten. Die einfachste ist aus quadratischen Säulen aufgebaut, die andere entsteht, wenn man noch die Säulenmitten hinzufügt. Für sie ist das charakteristische Parallelepipedon wieder ein Rhomboeder.

4) Gitter vom *rhomboedriscen Typus*. Es giebt nur eine Art, das Gitter ist aus regulären Rhomboedern aufgebaut.

5) Gitter vom *rhombischen Typus*. Es giebt vier Arten. Die einfachste ist aus lauter rechtwinkligen Parallepipeden aufgebaut. Zwei andere entstehen aus ihr, indem man die Mitten der Parallepipeda oder die Mitten ihrer Seitenflächen hinzufügt, und die vierte Art ist aus geraden rhombischen Säulen aufgebaut.

6) Gitter vom *monoklinen Typus*. Es giebt zwei Arten. Die einfachste ist aus geraden Parallepipeden mit beliebiger Grundfläche aufgebaut, die andere entsteht aus ihm durch Hinzufügung der Mitten oder auch der Mitten der Seitenflächen<sup>111)</sup>. Im ersten Falle heisst das charakteristische Parallelepipedon eine rhomboidische Säule, im zweiten eine klinorhombische Säule.

7) Gitter vom *triklinen Typus*, die aus beliebigen Parallepipeden aufgebaut sind.

*Jedem dieser Gitter kommt als spezifische Symmetrie die holoedrische Symmetrie desjenigen Krystallsystems zu, dem sein Name entspricht, was man am Aufbau des Gitters unmittelbar erkennt.*

Die Raumgitter zerfallen also ihrer Symmetrie nach in die nämlichen sieben Klassen, die die empirisch gewonnene Einteilung der Krystalle geliefert hat. Diese bemerkenswerte Thatsache hat den Ausgangspunkt der neueren Strukturtheorien abgegeben. Es war *Bravais*, der es verstand, dies zunächst rein geometrische Resultat krystallographisch zu verwerten und darauf eine für alle 32 Klassen gleichmässig angelegte molekulare Theorie zu gründen.

**37. Die Bravais'sche Theorie.** *R. J. Haiiy*<sup>112)</sup> ging von der Vorstellung aus, dass die kleinsten individuellen Teile der Krystalle (*molécules intégrantes*) eine Form haben, die durch ihre Hauptspaltungs-

111) Dies Gitter ist bei *Frankenheim* doppelt gezählt; vgl. Anm. 40.

112) *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux*, Paris 1784, sowie *Traité de minéralogie*, Paris 1801.

ebenen bestimmt wird, und sich mit ihren Flächen lückenlos an einander schliessen<sup>113)</sup>. Diese Formen waren entweder parallelepidisch oder tetraedrisch oder prismatisch. In den beiden letzten Fällen lassen sie sich gemäss der Annahme *Haiiy's* aber gleichfalls zu Gruppen zusammenschliessen, die ein Parallelepipedon bilden, und zwar so, dass ihre Schwerpunkte ein Raumgitter bilden. Er dachte sich nämlich die parallelepidischen Bausteine schichtenweise in der Art gelagert, dass der Rand einer jeden Schicht gegen die benachbarte (z. B. die untere) um einen, zwei oder mehr Bausteine zurückbleibt (*molécules soustractives*). Annäherungsweise bilden dann diese Schichten von parallelepidischen Bausteinen gewisse Pyramiden, deren Flächen geometrisch durch die äusseren Kanten der Bausteine der einzelnen Schichten definiert sind, und die so definierten Pyramidenflächen liefern nach *Haiiy* die Krystallflächen.

Die Idee, dass die *Schwerpunkte* von *Haiiy's* Molekeln ein *Raumgitter* darstellen, wurde in präziser Form allerdings erst von *Seeber*<sup>114)</sup> und *Delafosse*<sup>115)</sup> ausgesprochen. An sie knüpfte *Bravais*<sup>116)</sup> an, der von der *Einteilung der Gitter nach der Symmetrie* ausging und so die erste organische Strukturhypothese aufstellte. Seine Theorie läuft darauf hinaus, dass die unbegrenzte Krystallmasse aus lauter diskreten und *kongruenten* Molekeln besteht, die *gitterartig* im Raum verteilt sind und sich *sämtlich in paralleler Lage* befinden. Hat nun die Molekel die gleiche Symmetrie, wie das bezügliche Raumgitter, und wird sie so in das Gitter eingesetzt, dass ihre Symmetrieachsen und Symmetrieebenen mit denen des Gitters übereinstimmen, so wird auch das so gebildete Molekelgitter die holoedrische Symmetrie des bezüglichen Krystallsystems besitzen. Setzt man ferner in die Gitterpunkte Molekeln, deren Symmetrie einer Unterabteilung dieses Krystallsystems entspricht, so wird den so konstruierten Molekelgittern gerade die Symmetrie dieser Unterabteilung zukommen. In der That geht das Molekelgitter in diesem Fall ausser durch die Translationen auch durch alle diejenigen Deckoperationen in sich über, die eine Molekel in sich überführen, also der bezüglichen Krystallklasse entsprechen.

Die Verallgemeinerung des Vorstehenden besagt, dass, welcher Art auch die Molekeln sein mögen, die man parallel orientiert in die

113) Er liess allerdings gewisse Ausnahmen zu; vgl. *Sohncke*, Krystalstruktur, p. 11.

114) *Ann. Phys. Chem.* 76 (1824), p. 229, 349.

115) *Mémoires présentés par divers savants à l'Acad. roy. de Paris* 8 (1843), p. 649.

116) Vgl. die in der Litteraturübersicht genannten Schriften.

sämtlichen Punkte eines Gitters einsetzt, dem Molekelgitter entweder die *gesamte* Symmetrie des Gitters oder nur *ein Teil* dieser Symmetrie zukommt. Seine Symmetrie ist daher stets mit der Symmetrie einer der 32 Krystallklassen identisch. Die *Bravais'schen* Molekelgitter zerfallen also rücksichtlich ihrer Symmetrie in die nämlichen 32 Klassen wie die Krystalle.

**38. Ableitung der krystallographischen Grundtatsachen aus der Bravais'schen Theorie.** Die eben genannte Thatsache, der wir auch bei den andern Strukturtheorien begegnen werden, bildet unser theoretisches Hauptresultat. Das gesamte Symmetriegesetz, insbesondere auch der fundamentale Satz, dass Symmetrieachsen nur 2-, 3-, 4- oder 6zählig sein können, erscheint also als *notwendige und prinzipielle Folgerung der zu Grunde gelegten Hypothese*.

Dasselbe gilt aber auch von den beiden andern oben (Nr. 26) genannten Grundeigenschaften der Krystallsubstanz, nämlich von der *Gleichwertigkeit paralleler Richtungen* und dem *Gesetz der rationalen Indices*. Die Gleichwertigkeit paralleler Richtungen ist eine unmittelbare Folge der gitterartigen Struktur. Genau genommen trifft dies allerdings nur für diejenigen zu, die irgend zwei Parallelepipeda der Raumteilung (Nr. 35) in der gleichen Weise durchdringen. Da aber die Dimensionen der Parallelepipeda gleich den Abständen der Krystallmolekeln sind, so ist dies praktisch mit der Gleichwertigkeit aller parallelen Richtungen gleichbedeutend<sup>117)</sup>.

Um endlich das Gesetz der rationalen Indices abzuleiten, hat man von der unmittelbar einleuchtenden Auffassung auszugehen, dass als Krystallflächen nur solche Flächen auftreten können, die Netzebenen des Gitters sind. Jede derartige Ebene ist durch drei Punkte bestimmt, und diese sind immer Endpunkte dreier von demselben Gitterpunkt ausgehender Translationen. Ihre Koordinaten sind daher ganzzahlige Vielfache der Translationen  $\tau_x, \tau_y, \tau_z$  (Nr. 35), die bezügliche Ebene hat daher rationale Indices<sup>118)</sup>. Die Indices ergeben sich insbesondere als kleine Zahlen, wenn man die weitere Voraussetzung macht, dass sich diejenigen Netzebenen im allgemeinen am leichtesten als

117) Die Konstatierung ungleichwertiger paralleler Richtungen liegt jenseits der Grenzen der Beobachtung. Damit erledigen sich die Bemerkungen von *Viola*, Zeitschr. f. Kryst. 31 (1899), p. 97 u. 34 (1901), p. 353. Sie könnten in gleicher Weise gegen jede atomistische Theorie homogener Substanzen gerichtet werden.

118) Eine Ableitung giebt auch *F. Haag*, Programm des Gymn. Rottweil 1887. Auch behandelt er die Aufgabe, auf Grund der Strukturtheorien die Indices aller in einer gegebenen Zone liegenden Flächen zu finden. Zeitschr. f. Kryst. 15 (1883), p. 585.

Krystallflächen ausbilden, die am dichtesten mit Gitterpunkten besetzt sind<sup>119)</sup>.

Aus dem Umstand, dass jede Netzebene als mögliche Krystallfläche zu betrachten ist, folgt übrigens, dass jede Verbindungslinie zweier Gitterpunkte eine mögliche Krystallkante sein kann<sup>120)</sup>.

**39. Die Bravais'sche Grenzbedingung und die Mallard'sche Strukturauffassung.** Für den Aufbau eines einzelnen Krystalles aus seinen Bausteinen giebt es in der *Bravais'schen* Theorie noch einigen Spielraum. Im allgemeinen hat man für dasselbe Krystallsystem mehrere Gitter zur Verfügung<sup>121)</sup>, andererseits ist die Molekel nur der Beschränkung unterworfen, genau die Symmetrie der bezüglichen Krystallklasse zu besitzen. *Bravais* ging nämlich von der Ansicht aus, dass die Symmetrie der Molekel diejenige des Gitters *mechanisch bedingt*, so dass das Gitter dem Krystallsystem entspricht, zu dem der Krystall gehört<sup>122)</sup>. Die Molekelsymmetrie darf alsdann nicht unter eine gewisse Grenze sinken; sie muss nämlich mit derjenigen einer Unterabteilung des bezüglichen Krystallsystems identisch sein. Man spricht demgemäss von einer Grenzbedingung, die die *Bravais'sche* Theorie der Molekel auferlegt.

Man kann aber auch von der Ansicht *Bravais'* absehen, zumal sie durch besondere Gründe nicht gestützt wird. Dies haben insbesondere *Mallard*<sup>123)</sup> und seine Schüler gethan. An und für sich ist es nämlich auch möglich, Gitter von symmetrischem Typus mit Molekeln ohne Symmetrie oder von sehr niedriger Symmetrie zu verbinden, ebenso umgekehrt Molekeln hoher Symmetrie in ein Gitter von niedriger Symmetrie einzusetzen. Endlich kann man auch die Molekeln so in die Gitterpunkte einsetzen, dass die Symmetrieachsen und Symmetrieebenen der Molekel nicht mit denen des Gitters zusammenfallen. Wie dem auch sei, so wird jedes so gebildete Molekelgitter im streng mathematischen Sinn nur diejenigen Symmetrieeigen-

119) Über Netzdichtigkeit vgl. auch *E. v. Fedorow*, Zeitschr. f. Kryst. 36 (1902), p. 209.

120) Dadurch erledigt sich auch die mehrfach erörterte Frage, ob eine dreizählige Symmetrieaxe eine Krystallkante sein kann, in positivem Sinne.

121) *L. Wulff* hat darauf die Einführung verschiedener Hemiedrien und Tetartoedrien gleicher Symmetrie gestützt, Zeitschr. f. Kryst. 13 (1888), p. 474 ff. Die Einteilung nach der Symmetrie ist damit allerdings verlassen. Vgl. auch *Blasius*, Münch. Ber. 1889, p. 47, sowie Anm.

122) So heisst es Journ. éc. polyt. 20 (1851), p. 201 ff.: „Polyeder, zu einem Krystall zusammentretend, bilden dasjenige Raumgitter, das mit ihnen die meisten Symmetrieelemente gemein hat.“

123) Ann. d. mines 10 (1876), p. 60 ff. u. 19 (1881), p. 259.

schaften besitzen, die sowohl der Molekel als auch dem Gitter zukommen. Es giebt nun aber Krystalle, die man zwar einem System niederer Symmetrie zurechnen muss, die sich aber von den Krystallen höherer Symmetrie nur wenig unterscheiden (wie die *pseudosymmetrischen*) und in ihrem Verhalten denen des höheren Krystallsystems sehr nahe kommen. *Mallard* hat daher pseudoreguläre Krystalle in der Weise aufgebaut, dass er in ein reguläres Gitter eine Molekel setzt, die nahezu regulär ist, so dass auch das Molekelgitter selbst nahezu als eine sich regulär verhaltende Anordnung zu betrachten ist. In ähnlicher Weise verfährt auch *Wallérand*<sup>124</sup>); er benutzt überdies auch Gitter geringer Symmetrie mit Molekeln hoher Symmetrie, um durch sie gewisse physikalische Erscheinungen zu erklären (vgl. Nr. 48).

Die *Mallard*'schen Modifikationen der *Bravais*'schen Auffassung sind hiermit nicht erschöpft; wir werden ihnen unten (Nr. 41) noch einmal begegnen. Ihm und allen denen, die sich ihm in der Struktur-auffassung anschliessen, ist aber das Bestreben gemeinsam, möglichst eng an die *Bravais*'schen Ideen anzuknüpfen und das Gitter als Grundlage beizubehalten. Ist doch sowohl der Begriff des Gitters, wie auch die Symmetrie des mit Molekeln besetzten Gitters der Anschauung fast unmittelbar einleuchtend. Thatsächlich führen jedoch auch die *Mallard*'schen Vorstellungen schon teilweise über die *Bravais*'sche Theorie hinaus und liefern Beispiele der allgemeineren Auffassung, die sich nicht auf gitterartigen Aufbau und parallele Orientierung beschränkt, sondern mit dem allgemeinsten Begriff regelmässiger Punktsysteme und Molekelanordnungen operiert.

**40. Die Verallgemeinerung der Bravais'schen Strukturhypothese.** Es scheint verständlich, wenn sich die mathematischen und die kristallographischen Vorstellungen im Gebiete der Strukturtheorien nicht völlig decken. Die mathematische Problemstellung muss naturgemäss nach den *allgemeinsten* regelmässigen Molekelanordnungen fragen, aus denen die Grundgesetze der Krystallsubstanz als unmittelbare Folgerungen sich ergeben; der Krystallograph wird bestrebt sein, von allen derartigen Anordnungen die *einfachsten* auszusuchen, und das sind unbestreitbar diejenigen, deren Molekeln parallele Lage haben.

124) Bull. de la soc. min. de France 27 (1898), p. 625; vgl. auch *Beckenkamp*, Zeitschr. f. Kryst. 32 (1900), p. 48 u. 34 (1901), p. 596, der allerdings meint, dass eine „rhomboedrisch ogdoedrische“ Molekel sehr wohl gesetzmässige Symmetrie besitze, wenn sie auch nicht durch die bisher üblichen Symmetrielemente definierbar sei! Vgl. auch Anm. 86.

Wenn insbesondere *Bravais* der einzelnen Molekel genau die Symmetrie zuweist, die der Krystall besitzt, und so die zu erklärende Eigenschaft direkt in die kleinsten Teilchen verlegt, so kann dieser Grundgedanke sicher an Einfachheit nicht übertroffen werden. Umgekehrt wird man es aber als einen methodischen Fortschritt betrachten können, wenn man im Stande ist, für die Erklärung der Symmetrie ganz auf die Qualität der Molekel zu verzichten. Vielleicht wird sich der Krystallograph zu der *Bravais*'schen Auffassung, der Mathematiker zu der allgemeineren hingezogen fühlen. Übrigens hat die allgemeinere Auffassung auch unter den Krystallographen Anhänger gefunden. *Sohncke*, dem wir sie in erster Linie verdanken, wies insbesondere darauf hin, dass in der *Bravais*'schen Theorie solche Anordnungen der Molekeln ausgeschlossen sind, bei denen ihre Centra ebene Netze von lückenlos aneinander liegenden Sechsecken (wie Bienenzellen) bilden<sup>125</sup>). Dazu kommen noch physikalische Erwägungen. Die Erscheinungen der Cirkularpolarisation, die man an gewissen Krystallen beobachtet, legen es nahe Strukturen in Betracht zu ziehen, bei denen die Molekeln eine schraubenförmige Anordnung besitzen, also nicht parallel orientiert sein können<sup>126</sup>). Zu dieser Auffassung kommt übrigens auch *Mallard*; auch er konstruiert für denselben Zweck Molekelanordnungen schraubenförmiger Art, bei denen die Gitteranordnung verlassen ist, und die bereits spezielle Fälle von regelmässigen Molekelanordnungen allgemeinsten Art sind<sup>127</sup>).

Zu diesen Molekelanordnungen kann man übrigens auch so gelangen, dass man von einem *Bravais*'schen Molekelgitter ausgeht und die in den Gitterpunkten sitzenden symmetrischen Krystallmolekeln in  $N$  kongruente resp. spiegelbildlich gleiche Bestandteile zerlegt, die durch die Deckoperationen der Krystallklasse in einander übergehen (Nr. 29). Man kann dies auch so thun, dass diese  $N$  Bestandteile räumlich getrennt sind<sup>128</sup>). Wird dies für alle Molekeln eines Molekelgitters in gleicher Weise ausgeführt, so werden offenbar seine Deckoperationen, also auch seine Symmetrie, nicht geändert. Nichts

125) Entwicklung einer Theorie der Krystallstruktur, p. 23.

126) *Sohncke* zeigt, dass für jede Krystallklasse, in der man optisch drehende Krystalle kennt, solche Punktsysteme vorhanden sind, die ihrer Struktur nach optisch drehend sein müssen; Zeitschr. f. Kryst. 19 (1891), p. 529 u. 25 (1896), p. 529; vgl. auch *Barlow*, ebenda 27 (1897), p. 468 ff.

127) Ann. d. mines 10 (1876), p. 181 u. 19 (1881), p. 273.

128) In dieser Weise hat sich übrigens *Bravais* seine Molekeln vorgestellt, jeder der  $N$  Teile kann dann noch aus weiteren physikalischen oder chemischen Elementen bestehen. Vgl. hierzu auch *G. Friedel*, Bull. soc. de l'industr. minéral. 3, 4 (1904).

hindert nun, in den  $N$  einzelnen Bestandteilen der Molekeln die konstituierenden Krystallbausteine zu erblicken. Thut man dies, so gelangt man zu einem Molekelhaufen allgemeinerer Struktur, bei dem die Bausteine nicht mehr sämtlich parallel orientiert sind und der die gleiche Krystallsubstanz darzustellen vermag, wie das Molekelgitter, von dem wir ausgingen.

Der prinzipielle Unterschied zwischen den so gebildeten Strukturen und den *Bravais'schen* Gittern besteht darin, dass hier die konstituierenden Bausteine eine beliebige Form haben können, während sie in der *Bravais'schen* Theorie gewisse Symmetrieeigenschaften besitzen müssen. Geht man diesem Gedanken nach, so kommt man zu der Forderung, alle Strukturen aufzusuchen, bei denen die Symmetrie nur von der *Anordnung* abhängt und eine *besondere Qualität* der Molekel nicht mehr nötig ist. Eine mit solchen Strukturen operierende Theorie kann als *reine* Strukturtheorie bezeichnet werden. Die erste Anregung hierzu ist von *Chr. Wiener*<sup>75)</sup> und *L. Sohncke*<sup>76)</sup> ausgegangen. Sie gelangten dazu, indem sie den Begriff der regelmässigen Anordnung dahin ausdehnten, dass sie nur verlangten, jede *Molekel*, resp. *der sie geometrisch vertretende Punkt soll von der Gesamtheit aller übrigen auf die gleiche Art umgeben sein*. Die Aufsuchung aller derartigen Punktsysteme, die sich nach allen Seiten unbegrenzt erstrecken, ist das allgemeine mathematische Problem (Nr. 26), das sich hier ergibt.

**41. Die Deckoperationen und Symmetrieeigenschaften der allgemeinsten regelmässigen Strukturen.** Die eben definierten allgemeinen Punktsysteme sind vollständig durch die Eigenschaft charakterisiert, dass wenn  $A$  und  $B$  irgend zwei seiner Punkte sind, das Punktsystem so Punkt für Punkt mit sich zur Deckung gebracht werden kann, dass  $A$  auf  $B$  fällt. Die Gitter stellen den einfachsten Typus dieser Punktsysteme dar.

Wie in Nr. 29 hat man auch hier *zwei verschiedene* Arten von Deckoperationen zu unterscheiden. Eine Operation, die einen Molekelhaufen, Molekel für Molekel mit sich zur Deckung bringt, kann wieder entweder eine *Bewegung* oder aber eine *Operation zweiter Art* sein. Im ersten Fall ist der Molekelhaufen sich selbst mehrfach *kongruent*, im zweiten ist er sich selbst auch *spiegelbildlich gleich*.

Abgesehen von den *Translationen* giebt es noch zwei Arten *einfachster* Bewegungen, die einen Molekelhaufen mit sich zur Deckung bringen, *Drehungen* und *Schraubungen*. Die Schraubungsaxe soll ebenfalls *n-zählig* heissen, wenn ihr Drehungswinkel der  $n^{\text{te}}$  Teil von  $360^\circ$  ist; die zugehörige Gleitungs-komponente  $t$  hat immer eine solche Länge,

dass ihr  $n$ -faches eine Decktranslation des Molekelhaufens ist. Auch die so definierte Schraubungsaxe muss als eine  $n$ -zählige *Symmetrieaxe* des Molekelhaufens angesehen werden, da der Molekelhaufen als allseitig unbegrenzt angenommen wird (vgl. Nr. 26). Es giebt Fälle, in denen Drehungsaxen überhaupt fehlen und nur Schraubenaxen auftreten.

Von Operationen zweiter Art kann ausser den drei in Nr. 29 erwähnten noch eine *Spiegelung* an einer Ebene auftreten, die mit einer *Gleitung* längs dieser Ebene verbunden ist. (*Ebene gleitender Symmetrie.*) Die Gleitung  $t$  ist immer die Hälfte einer dem Molekelhaufen zukommenden Decktranslation  $\tau$ . Auch diese Ebene muss als *Symmetrieebene* von ihm betrachtet werden; es kann vorkommen, dass Symmetrieebenen ganz fehlen und nur Ebenen gleitender Symmetrie auftreten.

Ist  $\mathfrak{S}(t)$  die eben definierte Operation, so ist  $\mathfrak{S}^2 = 2t = \tau$ ; ist ferner  $\mathfrak{A}$  die Schraubung um eine  $n$ -zählige Axe, so ist  $\mathfrak{A}^n = nt = \tau$ . In diesen Gleichungen finden die vorstehenden Definitionen ihren mathematischen Ausdruck.

**42. Die Bewegungsgruppen und die Gruppen zweiter Art.** Deckoperationen giebt es bei einem regulären Punktsystem immer unendlich viele. Die Zahl der zugehörigen Symmetrieaxen und Symmetrieebenen ist gleichfalls unendlich gross, und von der Art und Verteilung dieser Axen und Ebenen im Raum wird offenbar die Symmetrieart des Punktsystems resp. des Molekelhaufens abhängen. Die genauere Analyse dieser Frage führt wieder auf den Gruppenbegriff. Werden nämlich zwei Deckoperationen eines Punktsystems hintereinander ausgeführt, so stellen sie offenbar wieder eine Deckoperation dar; die Deckoperationen besitzen daher *Gruppencharakter* (Nr. 30), und es giebt auch für jedes regelmässige Punktsystem eine *ihm zugehörige Gruppe von Deckoperationen*. Auch hier besteht der Satz, dass man alle Punkte eines regelmässigen Punktsystems erhält, wenn man irgend einen Raumpunkt den sämtlichen Operationen der bezüglichen Gruppe unterwirft. Die Begriffe des regelmässigen Punktsystems resp. des regelmässigen Molekelhaufens und der Gruppe von Deckoperationen sind also *äquivalent*, und die Aufgabe, alle Gattungen regelmässiger Molekelhaufen zu finden, ist daher gleichwertig mit der Aufgabe, *alle räumlichen Gruppen von Deckoperationen* zu bestimmen.

Selbstverständlich sind nur solche Raumgruppen krystallographisch brauchbar, deren Punktsysteme sich allseitig unbegrenzt erstrecken und deren Punkte nicht unendlich nahe aneinander kommen können<sup>129)</sup>.

129) D. h. der Abstand zweier Punkte muss oberhalb einer endlichen Grösse bleiben, nämlich der Dimension der Molekeln.

Die Punkte sind ja Vertreter der Molekeln und je zwei Molekeln müssen ausserhalb von einander liegen.

Alle Punkte, die aus einem Ausgangspunkt durch alle Operationen der Gruppe hervorgehen, sollen *homologe* Punkte heissen.

Die *Bewegungsgruppen*, d. h. diejenigen, die nur Bewegungen enthalten, sind zuerst von *C. Jordan*<sup>130)</sup> abgeleitet worden, später nochmals von *Sohncke*<sup>76)</sup>, der verschiedene Irrtümer der *Jordan'schen* Resultate berichtigte. Solcher Gruppen giebt es 65.<sup>131)</sup> Die Gruppen, die auch Deckoperationen zweiter Art enthalten, wurden von *A. Schoenflies*<sup>132)</sup> und *v. Fedorow*<sup>133)</sup> bestimmt. Solcher giebt es 165, so dass es insgesamt 230 krystallographisch verwendbare Gruppen giebt, d. h. solche, die den beiden am Ende der Nr. 41 aufgestellten Bedingungen genügen<sup>134)</sup>. Für diese Gruppen und die zu ihnen gehörigen Molekelhaufen gelten folgende Sätze<sup>135)</sup>.

1) Jeder zu einer der 230 Gruppen  $\mathcal{G}$  gehörige Molekelhaufen entsteht, indem man eine beliebige Molekel den sämtlichen Operationen der Gruppe unterwirft.

2) Jede der 230 Gruppen enthält unter ihren Deckoperationen unendlich viele Translationen, die eine Gruppe bilden und ein Raumgitter bestimmen<sup>136)</sup>. In jedem regelmässigen Molekelhaufen sind daher auch solche Molekeln enthalten, deren Centra ein Gitter bilden. Diese Translationsgruppe heisse  $\mathcal{L}$ .

3) Jede der 230 Gruppen ist einer der 32 Punktgruppen *isomorph*, worunter folgendes zu verstehen ist. Sei  $G$  eine dieser 32 Gruppen und  $\mathcal{G}$  eine ihr isomorphe Raumgruppe. Enthält dann  $G$  irgend eine  $n$ -zählige Symmetrieaxe  $a$ , so giebt es in  $\mathcal{G}$  unendlich viele zu  $a$  *parallele*  $n$ -zählige Symmetrieachsen, die gemäss Nr. 41 Drehungsaxen wie Schraubenaxen sein können. Enthält  $G$  ferner eine Symmetrieebene, so enthält  $\mathcal{G}$  unendlich viele ihr *parallele* Symmetrieebenen,

130) Ann. di matemat. (2) 2 (1869), p. 167 u. 322.

131) Bei *Sohncke* treten noch 66 Gruppen auf, da eine doppelt gezählt ist.

132) Math. Ann. 28 (1887), p. 319; 29 (1887), p. 50 u. 34 (1889), p. 173.

133) Symmetrie der regelmässigen Systeme von Figuren, Petersburg 1890 (russisch). Die Notwendigkeit, auch diese Gruppen in Betracht zu ziehen, wurde von *Fedorow* schon in seiner Gestaltenlehre (1885) betont.

134) Eine Aufzählung und Beschreibung der Gruppen sowie ihrer Symmetrieelemente giebt auch *Barlow*, Zeitschr. f. Kryst. 23 (1894), p. 1; eine vergleichende Zusammenstellung giebt *H. Hilton*, Centralbl. f. Mineral. 1901, p. 746.

135) Für diese Sätze vgl. *Schoenflies*, Krystalsysteme, und *H. Hilton*, Crystallography.

136) Vgl. auch *K. Rohn*, Ber. d. sächs. Ges. d. Wiss. 51 (1899), p. 445 u. Math. Ann. 53 (1900), p. 440.

die (Nr. 41) auch Ebenen gleitender Symmetrie sein können. Enthält  $G$  ein Symmetriecentrum, oder eine  $n$ -zählige Axe zweiter Art  $a'$ , so enthält  $\mathcal{G}$  unendlich viele Symmetriecentren resp. unendlich viele zu  $a'$  parallele  $n$ -zählige Axen zweiter Art.

4) Dies lässt sich auch so ausdrücken. Seien

$$(6) \quad \mathcal{L}, \mathcal{M}, \mathcal{N}, \dots$$

die Operationen von  $G$ , an Zahl  $N$ , so entsprechen jeder einzelnen von ihnen unendlich viele gleichartige Operationen von  $\mathcal{G}$ . Ist z. B.  $\mathcal{L}$  eine Drehung  $\mathcal{R}(\alpha)$ , so giebt es in  $\mathcal{G}$  unendlich viele Drehungen oder Schraubungen vom gleichen Winkel um parallele Axen, und zwar erhält man *alle* diese Drehungen oder Schraubungen, indem man irgend eine von ihnen mit sämtlichen Translationen, die in  $\mathcal{G}$  enthalten sind, multipliziert (Nr. 29). Wählt man nun je unter diesen unendlich vielen gleichartigen Operationen von  $\mathcal{G}$  je eine einzelne aus, und sind

$$(7) \quad \mathcal{L}', \mathcal{M}', \mathcal{N}' \dots$$

$N$  derartige Operationen, so erhält man dem Vorstehenden gemäss *alle* Operationen von  $\mathcal{G}$ , indem man noch jede der Operationen (7) mit den *sämtlichen* Translationen der in  $\mathcal{G}$  enthaltenen Translationsgruppe  $\mathcal{T}$  multipliziert.

5) Sei  $m$  die der Gruppe  $G$  entsprechende symmetrische Bravais'sche Molekel, so kann man sie gemäss Nr. 30 so entstehen lassen, dass man irgend einen ihrer  $N$  Teile den Operationen (6) unterwirft. Wenn man nun irgend eine Molekel zunächst den Operationen 7) unterwirft, so ergibt sich dadurch gemäss 4) ein Komplex von  $N$  Molekeln, dessen Individuen zu den  $N$  Teilen von  $m$  parallel orientiert sind<sup>137)</sup>. Unterwirft man nun diesen Komplex noch den sämtlichen Translationen von  $\mathcal{T}$ , so dass er sich gitterartig im Raum wiederholt, so entstehen alsdann gemäss 4) die *sämtlichen* Molekeln des zu  $\mathcal{G}$  gehörigen Molekelhaufens. Die *Orientierung* der Molekeln ist daher für alle Gruppen  $\mathcal{G}$ , die derselben Punktgruppe  $G$  isomorph sind, die *gleiche* und zwar diejenige, die bei der Auflösung eines Molekelgitters in einen allgemeineren Molekelhaufen entsteht.

Da der zu  $\mathcal{G}$  gehörige Molekelhaufen so erzeugt werden kann, dass man von einem gewissen Komplex von  $N$  Molekeln ausgeht und ihn allen Translationen von  $\mathcal{T}$  unterwirft, sagt man auch, dass der

137) Der Komplex entsteht also immer dadurch aus den  $N$  Individuen einer symmetrischen Molekel Bravais', dass man diese  $N$  Individuen parallel mit sich um geeignete kleine Strecken verschiebt. Bei den einfachsten Gruppen  $\mathcal{G}$  reduzieren sich diese Verschiebungen auf Null, und der Komplex ist mit der Molekel von Bravais identisch.

Molekelhaufen resp. das zugehörige Punktsystem aus  $N$  *ineinander gestellten Gittern* besteht.

6) Die in Nr. 31 abgeleiteten Sätze über Punktgruppen übertragen sich auf die räumlichen Gruppen. In jeder Raumgruppe  $\mathcal{G}$ , die auch Operationen zweiter Art enthält, bilden die in sie eingehenden Bewegungen eine Untergruppe  $\mathcal{G}'$ , und auch hier können die Deckoperationen zweiter Art von  $\mathcal{G}$  so erhalten werden, dass man zu ihren Bewegungen noch eine geeignete Operation zweiter Art hinzufügt. Der Hauptwert dieses Satzes besteht darin, dass man an ihm eine Methode hat, um sämtliche Gruppen  $\mathcal{G}$  zweiter Art abzuleiten. Um nämlich aus einer der 65 Bewegungsgruppen  $\mathcal{G}'$  eine Gruppe zweiter Art zu erhalten, kann man zu ihr jede Operation zweiter Art hinzufügen, die die sämtlichen Axen der Gruppe  $\mathcal{G}'$  ineinander überführt<sup>138</sup>).

**43. Die reine Strukturtheorie.** Aus den vorstehenden Gruppensätzen ergeben sich für die zu ihnen gehörigen Molekelhaufen die folgenden Eigenschaften.

1) Die Ausgangsmolekeln, aus denen sie gebildet sind, sind durchaus beliebig. Die konstituierenden Bausteine der Krystalsubstanz unterliegen also keinerlei geometrischer oder physikalischer Beschränkung. Sie können durchaus asymmetrisch sein<sup>139</sup>) und auch selbst wieder atomistisch aus einzelnen Teilchen bestehen u. s. w. (Vgl. auch Nr. 45.)

2) Die in jeder Gruppe  $\mathcal{G}$  enthaltene Translationsgruppe  $\mathfrak{T}$  bewirkt, dass der für die *Bravais'sche* Theorie abgeleitete Satz von der *krystallographischen Gleichwertigkeit aller parallelen Richtungen*, sowie die Geltung des Gesetzes der rationalen Indices auch hier zutrifft.

3) Aus dem Isomorphismus zwischen der Gruppe  $\mathcal{G}$  und der Gruppe  $G$  folgt, dass dem zu  $\mathcal{G}$  gehörigen Molekelhaufen genau die *Symmetrie der Gruppe  $G$  zukommt*. Dazu betrachte man die Figur  $F$  der  $N$  gleichwertigen Richtungen der Gruppe  $G$  und bezeichne die Geraden, die aus einer Richtung  $g$  durch die Operationen  $\mathfrak{L}, \mathfrak{M}, \mathfrak{N}, \dots$  von  $G$  hervorgehen, mit  $g_1, g_m, g_n, \dots$ . Ist dann  $g'$  irgend eine zu  $g$  parallele Gerade des Raumes, so werden die unendlich vielen Geraden

138) Diese Methode kann man auch benutzen, um die 65 Bewegungsgruppen zu erhalten. Ist  $\mathcal{G}'$  eine solche von niederer Symmetrie, so erhält man eine von höherer Symmetrie, indem man zu  $\mathcal{G}'$  eine Axe hinzufügt, die Symmetrieaxe für alle Axen von  $\mathcal{G}'$  ist.

139) Dies wird neuerdings auch von den Krystallographen mehrfach gefordert. Vgl. z. B. *Viola*, Zeitschr. f. Kryst. 31 (1899), p. 109 und *Beckenkamp*, 32 (1900), p. 48.

$g'_i$ , die aus  $g'$  durch die unendlich vielen Operationen  $\mathcal{L}'$  hervorgehen, zu  $g_i$  parallel sein, ebenso alle Geraden  $g'_m$  zu  $g_m$  u. s. w. Die zu einander krystallographisch gleichwertigen Richtungen des Molekelhaufens sind also genau den  $N$  Richtungen der Gruppe  $G$  parallel.

Als Hauptergebnis der Theorie ergibt sich also auch hier, dass die Symmetrie jedes regelmässigen Molekelhaufens einer der 32 Klassen entspricht<sup>140</sup>).

4) Ist  $\mathcal{G}$  eine Gruppe zweiter Art, so enthält der zugehörige Molekelhaufen zwei Arten von konstituierenden Molekeln, die einander spiegelbildlich gleich sind<sup>141</sup>). Jede Deckbewegung von  $\mathcal{G}$  führt jede Molekel in eine ihr kongruente über, jede Operation zweiter Art in eine solche, die ihr spiegelbildlich gleich ist. Den Krystallen, die in enantiomorphen Formen auftreten können, die also zu den 65 Gruppen erster Art gehören, entsprechen Molekelhaufen mit nur kongruenten Molekeln und zwar ist die eine Form aus Molekeln der einen Art, die andere Form aus Molekeln der andern Art aufgebaut<sup>142</sup>).

Es bleibt die Frage offen, welche der 230 Gattungen von Molekelhaufen auch in praktischer Hinsicht brauchbar sind. L. Wulff<sup>143</sup>) hält nur diejenigen für zulässig, in denen je  $N$  Molekeln sich zu einer natürlichen Einheit zusammenfassen lassen und zwar soll diese natürliche Einheit wieder ein symmetrischer Komplex sein. Diese Zusammenfassung stellt den umgekehrten Prozess dar, durch den wir in Nr. 48 von dem Bravais'schen Gitter zu den allgemeinen Strukturen übergangen, und so sind die Wulff'schen Strukturen mit den Bravais'schen Gittern gleichwertig; geometrisch unterscheiden sie sich von ihnen nur in der Bezeichnung und krystallographisch nur in der Frage, was man als die Einheit des krystallographischen Aufbaus betrachten will.

140) Eine Ableitung der 32 Klassen auf Grund der Strukturtheorie giebt Barlow, Zeitschr. f. Kryst. 34 (1901), p. 1. Der analoge Beweis von Viola, ebenda (1902) 35, p. 236 ist irrig.

141) Die Notwendigkeit, beide Arten von Molekeln zu berücksichtigen, wurde zuerst von Fedorow betont in seinen russischen Schriften, vgl. auch Zeitschr. f. Kryst. 20 (1892), p. 39. Eine eigentliche Beschränkung der Molekelqualität ist hierin übrigens nicht enthalten. Die Gleichberechtigung der Begriffe kongruent und spiegelbildlich gleich geht durch die ganze Krystallographie, sie muss deshalb auch in den Grundlagen der Theorie notwendig zum Ausdruck kommen. Auch führt die Bravais'sche Auffassung, die die Molekel in  $N$  Elemente auflöst<sup>128</sup>), zu der gleichen Konsequenz. Hierin liegt also keine Hypothese, sondern eine mathematische Folgerung vor. Vgl. hierzu Sohneke, Zeitschr. f. Kryst. 20 (1892), p. 447 und Schönflies, Zeitschr. f. phys. Chemie 10 (1892), p. 517.

142) Diese Konsequenz trifft übrigens auch für die Bravais'sche Theorie zu.

143) Zeitschr. f. Kryst. 13 (1888), p. 503.

**44. Reguläre Raumteilungen von gitterartiger Struktur.** In der Theorie der Raumgitter sahen wir, dass einem Raumgitter eine reguläre Raumteilung entspricht, gebildet von den sämtlichen Parallelepipeden, die das Gitter ausmachen. Sie stellen unendlich viele parallel orientierte Polyeder dar, die den Raum *regelmässig und lückenlos* erfüllen. Dieser Begriff, dessen krystallographische Wichtigkeit offenbar ist, lässt sich verallgemeinern; man kann die Aufgabe stellen, den Raum in allgemeiner Weise mit kongruenten Polyedern in paralleler Lage regelmässig und lückenlos zu erfüllen. In dieser Form ist die Aufgabe allerdings noch unbestimmt; bestimmt wird sie erst, wenn man die Polyeder als *konvex* annimmt.

Die vorstehende Frage hat zuerst *E. v. Fedorow* gestellt und beantwortet<sup>144</sup>). Es gibt fünf Gattungen solcher Polyeder. Sie haben sämtlich einen Mittelpunkt, ihre Flächen paaren sich in kongruente parallele Polygone, die selbst parallele Kanten und einen Mittelpunkt haben. *Fedorow* bezeichnet sie deshalb als *Paralleloeder* (Parallelflächner). Sie können 3, 4, 6 und 7 parallele Flächenpaare besitzen, und stellen in den einfachsten Fällen einen Würfel, eine gerade sechseckige Säule, ein Rhombendodekaeder, einen von vier Sechsecken und acht Rhomben begrenzten Körper<sup>145</sup>), endlich ein Kubooktaeder dar, d. h. die Durchdringungsfigur eines Würfels mit einem Oktaeder. Die übrigen Polyeder dieser Art entstehen aus ihnen durch affine Änderung.

Bei jeder Raumteilung, die aus derartigen Polyedern besteht, bilden die Centra der Polyeder ein Raumgitter, wie es auch oben für die Parallelepipeda der Fall ist. Ferner geht die ganze Raumteilung in sich über, d. h. jedes Polyeder in ein anderes, falls man eine diesem Gitter zugehörige Translation ausführt.

**45. Allgemeinster Begriff der regulären Raumteilung und der Fundamentalbereich.** Der wichtige Begriff der regulären Raumteilung lässt sich auf folgende Art, die auch auf Gitter anwendbar ist, verallgemeinern. Man gehe von irgend einem regulären Punktsystem aus und lege um alle seine Punkte kongruente Kugeln, die ausserhalb von einander liegen, so giebt es zu jedem Punkt einer dieser Kugeln in allen andern die *homologen* (Nr. 42). Dies bleibt bestehen, wenn wir die Kugeln wachsen lassen. Dabei werden die Kugeln einander allmählich durchdringen, und den ganzen Raum lückenlos ausfüllen.

144) Gestaltenlehre 1885. Vgl. auch Zeitschr. f. Kryst. 25 (1896), p. 115. Vgl. auch Lord *Kelvin*, Proc. Lond. Roy. Soc. 55 (1894), p. 1.

145) Diesen benutzt *Fedorow* für seine krystallographische Theorie nicht; vgl. Nr. 46 und Anm. 155.

Auf Grund dieser Vorstellung lässt sich für jeden Punkt, resp. jede Kugel ein gewisses Polyeder definieren, das *Fundamentalebene* heisst und zwar auf folgende Weise.

Seien  $p$  und  $p'$  zwei Punkte des Punktsystems,  $S$  und  $S'$  die um sie gelegten Kugeln und sei  $S'$  die resp. eine erste Kugel, in die die Kugel  $S$  eindringt. Dann durchdringen sich  $S$  und  $S'$  in einem Kreise  $k$ , und es sei  $\varepsilon$  die Ebene dieses Kreises. Wir ersetzen dann die Kugeln für das weitere Wachstum durch diejenigen Teile, die auf der einen resp. der andern Seite von  $\varepsilon$  liegen, dann wird, wenn  $S$  und  $S'$  um  $p$  resp.  $p'$  wachsen, zwar der Kreis  $k$  wachsen, aber so, dass die Ebene  $\varepsilon$  sich der Lage nach nicht ändert. Diese Ebene  $\varepsilon$  liefert also eine Grenzebene des um  $p$  resp.  $p'$  sich bildenden Polyeders. Die übrigen Grenzebenen werden von den Ebenen gebildet, die sich bei der weiteren Durchdringung von  $S$  mit andern Nachbarkugeln ergeben.

Alle sich so um  $p, p', \dots$  bildenden Polyeder enthalten in ihrem Innern lauter homologe Punkte. Ist nun  $\mathcal{G}$  die Raumgruppe, zu der das betrachtete Punktsystem gehört, so ist klar, dass alle diese Polyeder durch jede Operation von  $\mathcal{G}$  mit einander zur Deckung gelangen; sie sind entweder sämtlich kongruent oder teils kongruent, teils spiegelbildlich gleich, je nachdem  $\mathcal{G}$  eine Gruppe erster oder zweiter Art ist. Diese Polyeder bilden also wieder eine *reguläre Raumteilung* und stellen deren *Fundamentalebenen* dar<sup>146</sup>); wir bezeichnen sie durch  $\varphi$ .

In jedem Fundamentalebene  $\varphi$  liegt je eine, die Krystalsubstanz bildende Molekel und zwar an homologer Stelle. Dieser Bereich bildet also den *Spielraum*, in dem die Molekel an *beliebiger* Stelle und von *beliebiger* Qualität angenommen werden kann; *in ihm kann der Krystallograph nach Belieben schalten und walten*. Die in ihm enthaltene Substanz stellt daher die *kleinste krystallographische Einheit* des Aufbaues dar<sup>147</sup>).

Der auf die vorstehende Weise sich bildende Fundamentalebene ist immer ein *konvexes* Polyeder; insbesondere bilden sich für die Gitter resp. die Translationsgruppen die soeben in Nr. 44 abgeleiteten Paralleloedertypen. Wir bezeichnen sie in ihrer Bedeutung als Fundamentalebenen der Gitter durch  $\varphi_r$ . Bei den andern Gruppen  $\mathcal{G}$

146) Dieser Fundamentalebene deckt sich im wesentlichen mit dem, was Fedorow als *Stereoder* bezeichnet.

147) Das Verhältnis der krystallographischen Molekel zur physikalischen und chemischen bleibt hier ausser Betracht. Über die Form der Molekeln und die mit ihnen möglichen dynamisch geschlossenen Gruppen, die räumliche Polygone sind, hat kürzlich A. Nold spezielle Hypothesen aufgestellt und näher erörtert; vgl. Zeitschr. f. Kryst. 40 (1904), p. 13 und 433.

kann der Fundamentalbereich  $\varphi$  noch mannigfache Formen annehmen; das zu  $\mathcal{G}$  gehörige Punktsystem hängt nämlich von der Wahl des Ausgangspunktes ab, und dieser ist beliebig wählbar.

Was den *rein geometrischen* Begriff des zu einer Gruppe  $\mathcal{G}$  gehörigen Fundamentalbereichs betrifft, so ist seine *allgemeinste* Definition *wesentlich allgemeiner*, als die vorstehende<sup>148)</sup>. Diese Definition besagt, dass das Innere des Bereichs keine zwei homologen Punkte (Nr. 42) enthält, aber von jeder Art homologer Punkte mindestens einen, im Innern oder auf der Oberfläche<sup>149)</sup>. Er kann im übrigen beliebig begrenzt sein, geradflächig und krummflächig<sup>150)</sup>, konkav oder konvex, er kann auch in mehrere Teile zerfallen, und dies gilt, was auch  $\mathcal{G}$  für eine Gruppe ist<sup>151)</sup>. Es gilt sogar auch für die Translationsgruppen. Insbesondere stellen immer  $N$  Fundamentalbereiche  $\varphi$  von  $\mathcal{G}$ , die sich aus einem solchen durch die Operationen 7) von Nr. 42 ergeben, einen Fundamentalbereich  $\varphi_z$  der in  $\mathcal{G}$  enthaltenen Translationsgruppe dar, und man kann sie immer so wählen, dass sie zusammen ein Polyeder bilden, das freilich nicht immer konvex zu sein braucht.

**46. Die Strukturauffassung von E. v. Fedorow<sup>152)</sup>.** *Fedorow* legt den von ihm abgeleiteten Parallelfächern eine grundlegende Bedeutung für die Struktur der Krystallsubstanz bei, besonders mit Rücksicht darauf, dass ihrer nur eine sehr beschränkte Zahl existiert. Seine Auffassung kann als eine tiefere Ausgestaltung der Ideen von *Hauy* bezeichnet werden<sup>153)</sup>. Wesentlich für sie sind zwei grundlegende Vorstellungen. Erstens geht auch er davon aus, dass die Krystallmolekeln parallel orientiert sind; er erblickt insbesondere in seinen konvexen Parallelfächern die natürlichen Einheiten des Krystallaufbaues, und nimmt an, dass die Krystallsubstanz eine lückenlose und regelmässige Wiederholung solcher Bereiche bildet, innerhalb deren sich die Molekeln in ebenfalls paralleler Orientierung befinden. Er be-

148) Vgl. *Schönflies*, Krystallsysteme u. Krystallstruktur, p. 569 ff.

149) Die Punkte der Oberfläche paaren sich im allgemeinen zu je zweien, die einander homolog sind.

150) Man erhält solche, wenn man z. B. die Kugeln durch Ellipsoide ersetzt. Vgl. Lord *Kelvin*, The molecular tactics of a cristall, Oxford 1894.

151) *Fedorow* nahm ursprünglich an, dass dies nur für seine asymmetrischen Gruppen zutrifft, und sah hierin einen der Gründe, die gegen ihre kristallographische Wahrscheinlichkeit sprechen; vgl. z. B. *Zeitschr. f. Kryst.* 20 (1892), p. 65 und 24 (1895), p. 239. Diese Annahme trifft aber dem Obigen gemäss nicht zu; sie beruht auf einer irrtümlichen Auffassung der Arbeiten von *Schoenflies*.

152) *Zeitschr. f. Kryst.* 20 (1892), p. 28; 24 (1895), p. 209; 25 (1896), p. 113; 28 (1898), p. 238; 37 (1903), p. 22; vgl. auch den Schluss von Nr. 37.

153) Vgl. *Zeitschr. f. Kryst.* 21 (1893), p. 587.

zeichnet die Bereiche als *Molekelsphäre*. Er betrachtet sie jedoch nicht als die Molekeln selbst oder als deren Wirkungssphäre, sondern als Bereiche, die sozusagen die Krystallsubstanz bei der Bildung des Krystalles respektiert. Die physikalische Bedeutung des Wortes ist also etwas unbestimmt.

Es sind aber nicht alle Parallelfächner als Molekelsphären zulässig. Bei der grossen Bedeutung, die der Begriff der *Affinität* in der geometrischen und physikalischen Krystallographie besitzt, und da insbesondere alle Krystallformen mit denen höchster Symmetrie affin sind, soll die Molekelsphäre — und dies ist die zweite Grundvorstellung — immer ein solcher Parallelfächner sein, der aus einem höchsten Symmetrie durch affine Veränderung hervorgehen kann<sup>154</sup>), d. h. aus einem Würfel, einer sechsseitigen regulären Säule, dem regulären Rhombendodekaeder und dem regulären Kubooktaeder<sup>155</sup>). Diese bezeichnet er deshalb als *normale* Paralleloeder; ich bezeichne sie im Folgenden durch  $\Phi$ . Hierzu kommt endlich noch die durch die Erfahrung geforderte Annahme, dass die Molekeln aus zwei Arten bestehen, die einander spiegelbildlich gleich sind.

Im Anschluss hieran hat *Fedorow* für jede der 230 Gruppen alle diejenigen Raumteilungen bestimmt, bei denen die Fundamentalbereiche entweder normale Paralleloeder  $\Phi$  sind, oder sich doch zu solchen zusammenschliessen lassen, und teilt darnach die Gruppen resp. die Strukturen in *symmorph*, *hemisymmorph* und *asymmorph*. Die symmorphen Strukturen sind mit den *Bravais'schen* in der Sache identisch; bei ihnen ist nämlich die Zusammenfassung der Fundamentalbereiche (Stereoder)  $\varphi$  in Paralleloeder so möglich, dass diese direkt mit den Fundamentalbereichen  $\varphi_r$  der in  $\mathcal{G}$  enthaltenen Translationsgruppe, resp. des zugehörigen Gitters identisch sind; ihre Centra sind die Gitterpunkte, und es werden sich also im Centrum von  $\Phi$  alle für  $\mathcal{G}$  resp. für die bezügliche Krystallklasse charakteristischen Symmetrieelemente schneiden. Die Centra aller Bereiche  $\Phi$  bilden also ein einziges Raumgitter.

Hemisymmorph nennt *Fedorow* die Gruppe  $\mathcal{G}$  resp. die zugehörige Struktur, wenn sich die Fundamentalbereiche  $\varphi$  von  $\mathcal{G}$  nur so zu Paralleloedern  $\Phi$  zusammenfassen lassen, dass sich in den Centren der Paralleloeder nur die Axen der Symmetrie schneiden. Die Symmetriecentren und Symmetrieebenen fallen hier in die Oberfläche dieser

154) *Fedorow* sagt, durch Zug resp. Schiebung.

155) Ausser diesen konvexen Paralleloedern giebt es nur noch ein anderes und zwar einen Zwölfflächner, der von 8 Parallelogrammen und 4 Sechsecken begrenzt ist. Zeitschr. f. Kryst. 20 (1892), p. 66.

Paralleloeder. Je zwei solche Paralleloeder sind einander spiegelbildlich gleich, und erst beide zusammen liefern den Fundamentalbereich  $\varphi_z$  der in  $\mathcal{G}$  enthaltenen Translationsgruppe, und bilden damit einen Raumteil, aus dem durch parallel orientierte Wiederholung die ganze Raumteilung sich ergibt. Dieser Bereich ist aber selbst kein konvexes Polyeder. Die Centra der Bereiche  $\Phi$  bilden in diesem Fall *zwei* Raumgitter, von denen jedes das Spiegelbild des andern ist; je eines wird von den Centren solcher Paralleloeder  $\Phi$  gebildet, die unter sich kongruent sind.

Bei den asymmorphen Gruppen lassen sich aus den Fundamentalbereichen  $\varphi$  keine Paralleloeder  $\Phi$  bilden, durch deren Centra alle für die Gruppe charakteristischen Axen gehen. Paralleloederteilungen können allerdings auch hier möglich sein, aber die Paralleloeder gehen nur durch Drehungen oder Schraubungen in einander über. Ihre Centra bilden *mehr als zwei* Raumgitter. Solche Strukturen hält aber *Fedorow* für nicht wahrscheinlich; sie verstossen gegen seine obige Annahme. Er verwirft also alle diejenigen, die nur Schraubenaxen enthalten<sup>156)</sup>, während gerade sie es waren, die *Sohncke* veranlassten, über die *Bravais'sche* Theorie und die Idee der parallelen Orientierung hinauszugehen.

Übrigens ist die *Fedorow'sche* Vorstellung in sich nicht völlig konsequent. Er postuliert einerseits, dass der Krystall sich aus parallel orientierten konvexen Paralleloedern aufbaut, andererseits sind die beiden Paralleloeder, die bei den hemisymmorphen Systemen zusammen den Fundamentalbereich der Translationsgruppe bilden, nicht parallel orientiert; erst ihre Verbindung stellt einen Bereich dar, der sich in paralleler Lage durch den ganzen Raum wiederholt; dieser aber ist nicht mehr konvex. Allerdings lässt sich diese Inkonsequenz im Rahmen der *Fedorow'schen* Vorstellungen nicht vermeiden<sup>157)</sup>.

Gemäss dem Vorstehenden ist nach *Fedorow* für die Struktur der Krystallsubstanz nicht allein die *Symmetrie* sondern auch die *Form der bezüglichen Paralleloeder* und ihre *Teilung in Stereoder*<sup>146)</sup> charakteristisch. Die Struktur ist also ausser durch die Symmetrie auch durch die Art der Raumteilung bedingt; erkennbar ist sie an der Symmetrie, an den Wachstumsrichtungen und den „polymorphen Varia-

156) Hiergegen polemisiert *Barlow*, Zeitschr. f. Kryst. 27 (1896), p. 449.

157) *Fedorow* bezeichnet die Gesamtmolekel auch als zusammengesetztes Paralleloeder und sagt, dass hier nur die untergeordneten Molekeln einfache Paralleloeder sind; die Paralleloeder „im strengen Sinn des Worts“ seien überall parallel orientiert. Vgl. Zeitschr. f. Kryst. 25 (1896), p. 116.

tionen<sup>158</sup>). Er gelangt so zu so vielen verschiedenen Strukturarten, als es Raumteilungen der eben genannten Art giebt und zwar zu 353 symmorphen, zu 287 hemisymmorphen und zu 1725 asymmorphen<sup>159</sup>). Er unterscheidet schliesslich noch ordinäre und extraordinäre. Diese Unterscheidung kommt nur für symmorphie und hemisymmorphie in Frage; extraordinär sind die Strukturen, resp. Raumteilungen, wenn die Paralleloeder  $\Phi$ , die man aus den Fundamentalbereichen bilden kann, nicht so sind, dass alle charakteristischen Axen durch ihre Centra gehen, sondern wenn sie teilweise auf der Oberfläche liegen. Auch diese hält *Fedorow* nicht für krystallographisch wahrscheinlich<sup>160</sup>).

Die Analogie zu *Häuy* tritt auch in *Fedorow's* Ansichten über Spaltbarkeit zu Tage<sup>161</sup>). Die Spaltung soll immer so eintreten, dass sich alle Paralleloeder längs der gleichen Flächen von ihren benachbarten trennen; dies kann längs einer, zweier und dreier Flächen geschehen. Als Spaltungsebenen treten daher solche auf, die zu den Grenzflächen oder Diagonalfächen der Paralleloeder  $\Phi$  parallel sind.

**47. Die Kugelpackungen.** *W. Barlow*<sup>162</sup>) ist der erste gewesen, der die regelmässigen Kugelpackungen ableitete und sie benutzte, um mit ihnen ein Bild gewisser symmetrischer Strukturen zu gewinnen. Auch hat er sie bereits in Bezug auf ihre Dichte untersucht.

Ausführlicher hat sich Lord *Kelvin* mit derartigen Packungen beschäftigt. Seine Vorstellungen berühren sich mit denjenigen von *Fedorow*, ohne jedoch vorläufig nähere Beziehung zu den Symmetriefragen zu besitzen<sup>163</sup>). Lord *Kelvin* geht von der *Bravais'schen* Theorie

158) Vgl. besonders Zeitschr. f. Kryst. 20 (1892), p. 66, 21 (1893), p. 590.

159) Zeitschr. f. Kryst. 25 (1896), p. 218.

160) Die Ansichten *Fedorow's* laufen darauf hinaus, dass er nicht allein die Form der Bereiche, sondern auch ihre Lage zu den Axen und Ebenen der Gruppe, d. h. also, ihre gegenseitige Lage in Betracht zieht. Es gibt Gruppen, die die gleiche Axenverteilung enthalten, und zwar in der Weise, dass alle Axen bei der einen Gruppe Drehungsaxen, bei der anderen Schraubenaxen sind. Die möglichen Paralleloeder sind in beiden Fällen die gleichen, z. B. quadratische oder sechsseitige Säulen, sie haben auch gleiche Lage zu den einzelnen Axen, ihre Lage zueinander ist aber verschieden. Im ersten Falle bilden ihre Grundflächen horizontale Schichten, im zweiten sind sie schraubenartig gelagert. Nur die erste Lagerung hält *Fedorow* für krystallographisch möglich, die zweite, die einer asymmorphen Struktur entspricht, nicht.

161) Zeitschr. f. Kryst. 20 (1892), p. 70.

162) Nature 1883, Nr. 738, p. 186 und 205. Vgl. auch Zeitschr. f. Kryst. 21 (1893), p. 692 sowie die ausführliche Darstellung in den Proc. Roy. Soc. Dublin N. S. 8 (1898), p. 527.

163) Proceed. Roy. Soc. Edinburgh 16 (1889), p. 693; Proc. Roy. Soc. London

aus, hat sie aber so umgebildet, dass er zum Gitter ebenfalls die Bereiche  $\Phi$  konstruiert, und in ihnen die Krystallbausteine sieht. Er hat insbesondere auch solche regelmässigen Strukturen aufgestellt, bei denen die gitterartig angeordneten Bausteine einander in Punkten berühren, und geprüft, wann sie die höchste mechanische Stabilität besitzen. Die einfachsten Strukturen dieser Art sind die oben erwähnten Kugelpackungen<sup>164</sup>). Die Centra der Kugeln, die eine und dieselbe Kugel berühren, bilden immer eines der vier regulären Paralleloeder  $\Phi$ ; die Zahl dieser Kugeln kann 6, 8 und 12 betragen. Die am wenigsten dichte und stabile Packung ist diejenige, bei der jede Kugel von 6 andern berührt wird, so dass  $\Phi$  ein Würfel ist; die dichteste und stabilste ist diejenige, bei der es 12 sind, die ein reguläres Rhombendodekaeder bestimmen; je 8 Kugeln treten für die sechsseitige Säule und das Kubooktaeder auf<sup>165</sup>).

Durch affine Veränderung kann man derartige Packungen aus Ellipsoiden erhalten, die sich je nur in einem Punkt berühren; dabei gehen die regulären Paralleloeder in diejenigen über, die *Fedorow* als normale (Nr. 46) bezeichnet. Man kann also Kugeln und geeignete Ellipsoide so lagern, dass ihre Symmetrie und Struktur mit derjenigen eines der 14 Raumgitter, d. h. also mit der Holoedrie eines der sieben Krystallsysteme identisch ist<sup>166</sup>).

Die dynamischen Vorstellungen über das molekulare Verhalten der Krystallsubstanz, die Lord *Kelvin* auf Grund dieser Strukturhypothese ausgebildet hat, beruhen wesentlich darauf, dass die Molekeln von anziehenden und abstossenden Kräften bewegt werden, die in den Molekelcentren ihren Sitz haben, und deren Intensität von der Entfernung abhängt<sup>166</sup>). Für manche Erscheinungen benutzt er auch die Vorstellung, dass man zwei Molekelsysteme, die der dichtesten Packung entsprechen, bei denen also jede Molekel von 12 andern rhombendodekaedrisch umgeben ist, in gewisser Weise kombiniert, und zwar so, dass jede Molekel des einen Systems von je viere des andern Systems in der Weise umgeben ist, dass diese ein reguläres Tetraeder bilden, und jene dessen Mittelpunkt innehat<sup>167</sup>).

55 (1894), p. 1 u. *The Molecular Tactics of a Crystal*, Oxford 1894. Vgl. auch *Math. u. phys. papers* 3, p. 395.

164) Sie werden auch schon in *Fedorow's* Gestaltenlehre (1885) erwähnt. Vgl. auch *Zeitschr. f. Kryst.* 28 (1897), p. 232. Vgl. auch *E. Feerett*, *Proc. Lond. Math. Soc.* (2) 1 (1904), p. 437.

165) Rein geometrisch sind es beim Kubooktaeder 14 Kugeln; diese durchdringen aber einander. Materielle Kugeln giebt es daher nur acht.

166) *Phil. Mag.* (5) 36 (1893), p. 414 u. *Proc. Roy. Soc. London* 54 (1894), p. 59.

167) *Phil. Mag.* (6) 4 (1902), p. 139. Vgl. auch ähnliche Vorstellungen in

*Barlow*<sup>168</sup>) und im Anschluss an ihn *W. J. Sollas*<sup>169</sup>) haben die Strukturen Lord *Kelvin's* so verallgemeinert, dass sie auch Kugeln von zwei und drei verschiedenen Grössen benutzen, einerseits um möglichst dichte Lagerungen herbeizuführen, andererseits um Bilder solcher Substanzen zu gewinnen, bei denen man die Molekel (um dem verschiedenen Molekularvolumen der einzelnen chemischen Bestandteile gerecht zu werden) als aus zwei und drei verschiedenen Atomen oder Atomgruppen bestehend betrachten muss. *Barlow* macht überdies für ihre Wirkung aufeinander solche Annahmen, dass die Molekeln dem Ziel der dichtesten Lagerung zustreben.

Der Problem der dichtesten Kugelpackungen ist einer mathematischen Verallgemeinerung fähig, indem man die Kugeln durch irgend welche kongruente *konvexe*, sich nirgends durchdringende Körper ersetzt. Eine erste Lösung desselben, die jedoch nicht fehlerfrei ist, gab Lord *Kelvin*<sup>170</sup>). Nach ihm giebt es nur solche Packungen, bei denen sich jeder einzelne Körper entweder auf die Oberfläche von 12 anderen stützt, die ein Rhombendodekaeder bilden, oder aber von 14, die ein Kubooktaeder bilden. Eine abschliessende Behandlung verdankt man *H. Minkowski*<sup>171</sup>). Er bestimmt, falls der konvexe Körper *K* — den man übrigens als Körper mit Mittelpunkt voraussetzen darf — beliebig gegeben ist, dasjenige aus den Körpermitten bestehende Gitter, das für ihn die dichteste Lagerung bewirkt; er findet insbesondere, dass dieses auf drei verschiedene typische Arten möglich ist; darunter eine, die Lord *Kelvin* entgangen ist<sup>172</sup>). Es bleibt noch die Frage, ob, wenn der Ausgangskörper symmetrisch ist, auch das zugehörige Raumgitter symmetrisch ist, und zwar so, dass auch das *Molekelgitter*

3 (1902), p. 257. Dies stimmt mit gewissen analogen Resultaten über isomorphe Körper überein. Die *Cauchy'sche* Molekulartheorie, die mit Centralkräften zwischen punktuellen Molekeln operiert, führt im Gebiet der Elastizitätstheorie zu einer unrichtigen Gleichung zwischen den beiden Elastizitätskonstanten. Dies wird durch den *Poisson'schen* Ansatz, der den Molekeln ihre Körperform lässt, und demgemäss mit Kräften und Kräftepaaren operiert, vermieden. Vgl. auch die ausführliche Darstellung von *W. Voigt*, Abhandl. d. Gött. Ges. d. Wiss. Bd. 34 (1887).

168) Report of the British Assoc. 1891, p. 581 u. Zeitschr. f. Kryst. 29, p. 433 (1898).

169) Proc. Roy. Soc. London 63 (1898), p. 270 u. 67 (1900), p. 495.

170) The Baltimore Lectures on molecular dynamics, 2. Aufl., London 1904, p. 618 ff.

171) Nachr. d. Gött. Ges. d. Wiss. 1904.

172) Lord *Kelvin* geht bei seinem Ansatz von der nicht zutreffenden Annahme aus, dass bei der dichtesten Lagerung immer vier sich gegenseitig berührende Körper auftreten, wie bei den Kugeln.

selbst Symmetrie besitzt; insbesondere ob man zu Molekelgittern für jede der 32 Symmetrieklassen gelangt. Erst dann würden diese Packungen im Sinne der Strukturtheorien der Symmetrie der Krystalle entsprechen. Diese Frage ist bisher nicht untersucht worden.

*Fedorow*, der in seiner Gestaltenlehre die Kugelpackungen ebenfalls abgeleitet hat, hält die Vorstellung von Lord *Kelvin* deshalb für nicht wahrscheinlich<sup>173)</sup>, weil die Krystalle nicht die Tendenz zeigten, die rhombendodekaedrischen Formen auszubilden, die den dichtesten Packungen entsprechen, sondern vielmehr solche Formen, die bei einem Minimum der Oberfläche den grössten Inhalt haben, nämlich die kubooktaedrischen<sup>174)</sup>.

**48. Beziehungen der verschiedenen Strukturtheorien zu einander.** *L. Sohncke* hat in seinen Arbeiten dem Begriff der regelmässigen Anordnung nicht die in Nr. 41 erörterte allgemeine Bedeutung gegeben. Er ging von der beschränkenden Annahme aus, dass die Regelmässigkeit in *Deckbewegungen* resp. in der *Kongruenz* des Molekelhaufens mit sich zum Ausdruck kommt<sup>175)</sup> und operiert deshalb nur mit *Bewegungsgruppen*. Die Bewegungsgruppen führen jedoch, wenn man die Molekel *beliebig* annimmt, ihrer Natur nach nur zu Molekelhaufen mit *Axensymmetrie*. Dies tritt in *Sohncke's* ersten Arbeiten nicht deutlich hervor, weil er in ihnen nicht mit den Molekelhaufen, sondern mit den Punktsystemen operierte und im Punkt gelegentlich nicht den *formalen*, sondern den *wirklichen* Vertreter der Molekel sah. Punktsysteme, deren Symmetrie über diejenige der bezüglichen Bewegungsgruppe hinausgeht, kann man dann, wenn überhaupt, nur so ableiten, dass man dem konstituierenden Punkt eine *besondere Lage* zu den Axen der Gruppe anweist<sup>176)</sup>. Die Symmetrie der Struktur beruht aber dann nicht ausschliesslich auf der Anordnung, sondern auch auf der Symmetrie der Molekel, ähnlich wie es bei den *Bravais'schen* Gittern der Fall ist.

*Sohncke* hat deshalb, als die Arbeiten von *Fedorow* und *Schönflies* erschienen waren, seine Theorie etwas erweitert<sup>177)</sup>. Er meinte, alle

173) Zeitschr. f. Kryst. 28 (1898), p. 232.

174) Vgl. auch Zeitschr. f. Kryst. 27 (1897), p. 43, wo *Fedorow* zeigt, dass bei gegebenen Volumen mit höherer Symmetrie die Oberfläche kleiner wird.

175) Entwicklung einer Theorie der Krystalstruktur, p. 28. Es muss aufpassen, dass *Sohncke* im Gegensatz hierzu bei der Ermittlung aller regelmässigen ebenen Punktsysteme die Regelmässigkeit im Sinne von Nr. 41 gefasst hat. Vgl. J. f. Math. 77 (1873), p. 48.

176) Für die Verwendung der 65 Gruppen zur Erzeugung von Punktsystemen bestimmter Symmetrie vgl. *L. Wulff*, Zeitschr. f. Kryst. 13 (1888), p. 503 ff.

177) Zeitschr. f. Kryst. 14 (1888), p. 426 u. 25 (1896), p. 529

Fälle zu umfassen, wenn er den erzeugenden Raumpunkt durch eine Gruppe von  $n$  Punkten ersetzt, die nunmehr zusammen die erzeugende Molekel versinnbildlichen. Die Einführung dieser  $n$ -Punktner hat übrigens einen doppelten Zweck. Ein aus einer Raumgruppe abgeleitetes Punktsystem kann nämlich infolge der Symmetrie des Punktes, die derjenigen einer *Kugel* gleich ist, unter Umständen eine höhere Symmetrie erhalten, als der bezüglichen Raumgruppe entspricht<sup>178)</sup>; in einem solchen Fall soll der unsymmetrische  $n$ -Punktner die Symmetrie des Punktsystems *negativ* beeinflussen. Er soll sie zweitens auch *positiv* beeinflussen, was natürlich nur bei besonderer Wahl der  $n$  Punkte möglich ist<sup>179)</sup>.

Zu diesem Behuf genügt es aber Zwei-Punktner zu verwenden, und zwar ist dies für alle diejenigen Krystalle nötig, die einer Gruppe zweiter Art entsprechen. Ist nämlich  $\mathcal{G}$  irgend eine Gruppe zweiter Art und  $\mathcal{G}'$  die in ihr enthaltene Bewegungsgruppe, so hat man zu dem Punktsystem, das mit  $\mathcal{G}'$  gebildet ist, nur diejenigen Punkte hinzuzufügen, die sich aus ihnen durch die in  $\mathcal{G}'$  enthaltenen Operationen zweiter Art ergeben. Dabei sind die Punkte von  $\mathcal{G}'$  Vertreter von kongruenten Molekeln, die übrigen Punkte vertreten Molekeln, die ihnen spiegelbildlich gleich sind; je zwei von ihnen zusammen bilden die erzeugende Molekel im Sinne *Sohncke's*. Beschränkt man also *Sohncke's* erweiterte Theorie auf den vorstehend genannten Fall, so ist sie von der reinen Strukturtheorie geometrisch nur in der Bezeichnung unterschieden. Allerdings ist die Frage, wie der zweite Raumpunkt anzunehmen ist, gerade die Hauptsache, und ihre volle Beantwortung ist nichts anderes als die Ableitung der 165 Gruppen zweiter Art.

Die Beziehung der *Bravais'schen* Theorie zu den allgemeineren Strukturtheorien ist bereits in Nr. 40 angedeutet worden. Konstruiert man um die Gitterpunkte die Paralleloeder  $\Phi$ , so enthält jedes von ihnen je eine *Bravais'sche* Molekel. Löst man die *Bravais'schen* Molekeln in ihre  $N$  gleichartigen Bestandteile auf, so liegen diese  $N$  Bestandteile symmetrisch um die Gitterpunkte herum und man kann  $\Phi$  in  $N$  einander teils kongruente, teils spiegelbildliche Teile zerlegen, so dass jeder dieser Teile einen dieser Bestandteile einschliesst. Jeder dieser Teile stellt überdies einen Fundamentalbereich  $\varphi$  derjenigen

178) Ein einfaches Beispiel liefert die cyklische Gruppe  $C_n$ , die zu  $n$  Ecken eines regulären  $n$ -Ecks als zugehörigem Punktsystem führt. Dieses Punktsystem gestattet *stets* auch Umwendungen um die Symmetrieaxen des Polygons.

179) Einzelne Systeme obiger Struktur gab bereits *I. Haag* an, Programm d. Gymn. Rottweil, 1887.

Gruppe  $\mathcal{G}$  dar, die den allgemeineren Molekelhaufen in sich überführt, der durch Auflösung jeder *Bravais'schen* Molekel in ihre  $N$  Bestandteile entstanden ist.

Ist dagegen  $\mathcal{G}$  *irgend eine andere* Raumgruppe, so existiert zwar für sie (Nr. 42) immer noch eine Gruppe von Translationen und man kann zu ihr resp. um die Gitterpunkte immer noch die Fundamentalbereiche  $\Phi$  des Gitters konstruieren. Auch jetzt noch liegen in jedem  $\Phi$  die  $N$  Punkte, die den  $N$  Molekeln entsprechen, aber sie liegen nicht mehr symmetrisch gegen die Mittelpunkte von  $\Phi$ , sondern haben allgemeinere Lage. Demgemäss bilden auch die zu ihnen gehörigen  $N$  Fundamentalbereiche  $\varphi$  nicht mehr das konvexe Paralleloeder  $\Phi$ , sondern ein komplizierteres konkav-konvexes Paralleloeder, das ebenfalls ein Fundamentalbereich  $\varphi_r$  des Gitters ist; und dieses Paralleloeder füllt ebenfalls in gleicher Orientierung lückenlos den Raum aus. Man hat also auch hier lauter parallel orientierte Molekelkomplexe<sup>180)</sup>.

Für die Anschauung ist es einfacher, auch in diesen Fällen von den Bereichen  $\Phi$  und ihrer Anordnung auszugehen, in jeden von ihnen die  $N$  Molekeln hineinzusetzen<sup>181)</sup> und mit  $N$  in einander stehenden Gittern zu operieren (Nr. 42). Man darf aber nicht vergessen, dass eine *beliebige* Wahl dieser  $N$  Molekeln in  $\Phi$  die Symmetrie der Struktur nicht verbürgt, und dass dies nur dann der Fall ist, wenn ihre Lage eine solche ist, wie sie einer der 230 Gruppen  $\mathcal{G}$  entspricht<sup>182)</sup>.

Um endlich die *Fedorow'schen* Strukturen in dieser Hinsicht zu charakterisieren, ist zunächst folgendes zu bemerken. Man kann die ganz allgemeine Frage stellen, wie man überhaupt die Krystalsymmetrie zerlegen kann, so dass ein Teil durch die Molekelsymmetrie repräsentiert wird, während der andere Teil in der Anordnung, also der eigentlichen Struktur zum Ausdruck kommt. Die mathematische Erörterung dieser Frage führt zu folgendem Resultat<sup>183)</sup>. Ist  $\mathcal{G}$  irgend eine der 230 Raumgruppen, so kann es vorkommen, dass

180) Es kann hier nicht erörtert werden, ob es krystallographisch zweckmässiger ist, die Molekeln oder die Molekelkomplexe als die individuellen Einheiten aufzufassen.

181) In dieser Weise hat *Mallard* die von ihm benutzten allgemeinen Strukturen konstruiert; vgl. Anm. 57.

182) Die Krystallographen haben hierauf nicht immer Rücksicht genommen; vgl. *Mallard* a. a. O. u. *Lord Kelvin* a. a. O.

183) *Schönflies*, Krystalsysteme, p. 601 und Nachr. d. Götting. Ges. d. Wiss. 1890, p. 239.

$\mathcal{G}$  eine der 32 Punktgruppen als Untergruppe enthält; sie sei  $G'$ . Es giebt dann unendlich viele Punkte des Raumes, durch die alle für  $G'$  charakteristischen Symmetrieelemente hindurchgehen; um diese Punkte herum ordnen sich die Fundamentalbereiche zu symmetrischen Polyedern  $P$  zusammen, die die Symmetrie der Gruppe  $G'$  besitzen, und die sich ebenfalls lückenlos durch den Raum fortsetzen. Man könnte daher auch in diesen Polyedern  $P$ , resp. in den in ihnen enthaltenen Molekelkomplexen, deren Symmetrie der Gruppe  $G'$  entspricht, die Einheit des Aufbaues erblicken.

Die Strukturen, die *Fedorow* allein als krystallographisch wahrscheinlich hält, sind nun dadurch definierbar, dass bei ihnen die Gruppe  $G'$  entweder geradezu diejenige Gruppe  $G$  ist, die mit  $\mathcal{G}$  isomorph ist, oder diejenige Untergruppe von  $G$ , die aus allen Bewegungen von  $G$  besteht. Dem ersten Fall entsprechen die symmorphen Systeme, dem zweiten Fall die hemisymmorphen. Im ersten Fall ist also wie bei *Bravais* die Symmetrie der Krystallmolekel mit der spezifischen Krystalsymmetrie identisch; im zweiten zerfällt der Krystall in zwei Arten spiegelbildlich gleicher Molekeln, deren Axensymmetrie mit der spezifischen Krystalsymmetrie übereinstimmt und deren Centra zwei Raumgitter bilden. Dies sind diejenigen Strukturen, die *Fedorow* zu den *Bravais*'schen hinzufügt. Eine weitere Eigenschaft der *Fedorow*'schen Vorstellungen ist dann noch die für ihn charakteristische Bevorzugung der vier obengenannten Parallelfächner und ihre Bedeutung für die Ausbildung der Krystallflächen.

### C. Zur Prüfung der Strukturtheorien an der Erfahrung.

Von O. Mügge in Königsberg.

**49. Einleitung.** Nachdem die 32 Symmetrieklassen der endlichen Figuren bekannt geworden waren, sind mit Hilfe von Winkelmessungen und Beobachtung der Ätzfiguren, des pyroelektrischen Verhaltens, Untersuchung auf Zirkularpolarisation u. a. unter den natürlichen und künstlichen Krystallen Vertreter von 29 jener Klassen aufgefunden, während von drei Klassen (tetragonal-sphenoidische Tetartoedrie; hexagonal-trigonale Hemiedrie<sup>184</sup>) und Tetartoedrie) solche bisher nicht oder nicht mit Sicherheit bekannt geworden sind. Diejenigen Elemente dagegen, welche geeignet wären für Krystalle derselben Symmetrieklasse  $G$  die jedem einzelnen zukommende Raum-

184) Hierher gehört nach den Untersuchungen von *H. Dufet* (Bull. soc. franç. de min. 9 (1886), p. 36) das zweibasische Silberorthophosphat.