

XVI. Über Krystallstruktur (II).

Von

A. Schoenflies in Frankfurt a. M.

(Mit 22 Textfiguren.)

Die Ausführungen meines ersten Aufsatzes¹⁾ werden den Rahmen der Vorstellungen, die dem Krystallographen geläufig sind, kaum wesentlich überschritten haben; gehen sie doch über die Begriffswelt der Bravais'schen Theorie nicht sonderlich hinaus. Eine Ausnahme allgemeiner Art bildeten nur die Begriffe der Gruppe und des Fundamentalbereichs; aber auch sie fanden bisher wesentlich nur auf Tatsachen einfacherer Art Anwendung. Die Gruppe war nichts anderes als die Gesamtheit der einem Punktsystem und seiner Struktur zukommenden Deckoperationen. In ihnen kommt der Symmetriecharakter der Struktur zum Ausdruck, und gerade dieser Symmetriecharakter bestand in allen betrachteten Fällen in der Existenz von Symmetrieelementen einfachster Art; nämlich in Drehungsachsen, Symmetrieebenen und Symmetriezentren.

Bekanntlich gibt es aber auch regelmäßige Strukturen von allgemeinerem Bau, z. B. solche, zu deren Deckoperationen keine Drehungen, sondern nur Schraubungen gehören; und analoges gilt bei andern Strukturen von den Symmetrieebenen. Auf diese anschaulich etwas komplizierteren Strukturen sind daher die Resultate des ersten Theiles noch auszudehnen. Ich schicke dazu einige einfache Hilfssätze geometrischer Natur voraus.

§ 1. Geometrische Hilfssätze.

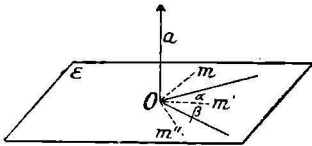
Die Symmetrieeigenschaften, die einer und derselben Krystallklasse zukommen, stehen bekanntlich in geometrischer Abhängigkeit voneinander. Besitzt z. B. eine Krystallklasse zwei Symmetrieebenen σ und σ_1 , die durch eine Axe a gehen und einen Winkel α miteinander bilden²⁾, so ist die Axe a von selbst eine Symmetrieaxe vom Winkel 2α . Formulieren

1) Diese Zeitschr. 1915, 54, 545.

2) Natürlich vom Werte $\frac{1}{2}\pi, \frac{1}{3}\pi, \dots$

wir denselben Satz für Deckoperationen, so lautet er folgendermaßen: Die Spiegelung an der Ebene σ und die Spiegelung an der Ebene σ_1 sind zusammen einer Drehung um die Schnittlinie $(\sigma\sigma_1)$ äquivalent, und zwar ist der Drehungswinkel doppelt so groß wie der Winkel der Ebenen σ und σ_1 . Das heißt also, daß ein beliebiger Punkt m des Raumes an dieselbe Stelle gelangt, wenn er erst an der Ebene σ und dann noch an der Ebene σ_1

Fig. 1.



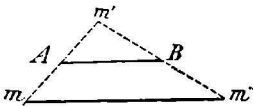
gespiegelt wird, oder wenn er nur um die Schnittlinie $a = (\sigma\sigma_1)$ um den Winkel 2α gedreht wird. In der Tat, wenn m (Fig. 1) durch Spiegelung an σ nach m' und dann durch Spiegelung an σ_1 von m' nach m'' kommt, so liegen m, m', m'' in derselben zu a senkrechten Ebene ε , und zwar so, daß Winkel $mOm'' = 2(\alpha + \beta)$ ist, wenn der Winkel $(\sigma\sigma_1) = \alpha + \beta$ ist.

Sätze dieser Art sind es, die wir für das Folgende nötig haben, und die wir hier zunächst ableiten:

1. Die Folge von zwei Inversionen gegen die Punkte A und B ist äquivalent einer Schiebung von der Größe $2AB$.

Kommt nämlich (Fig. 2) ein Raumpunkt m durch die erste Inversion

Fig. 2.



nach m' , und dann durch die zweite Inversion nach m'' , so ist A die Mitte von mm' und B die Mitte von $m'm''$, und es ist daher $mm'' = 2AB$ und zugleich parallel zu AB . Da nun m ein beliebiger Raumpunkt sein kann, so heißt dies, daß die Strecke mm'' für alle Raumpunkte dieselbe

Länge und Richtung hat, und gerade dies ist die charakteristische Eigenschaft einer Schiebung.

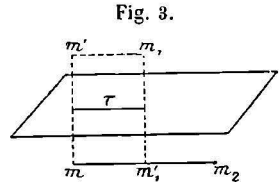
1a. Die Umkehrung des Satzes lautet: Die Folge einer Inversion am Punkt A und einer Schiebung von der Größe τ ist äquivalent einer Inversion gegen einen Punkt B , der so liegt, daß $AB = \frac{1}{2}\tau$ und parallel τ ist.

Der Beweis ergibt sich an der Hand der Figur 2 in der Weise, daß wir vom Punkt m' ausgehen. Dieser kommt durch Inversion gegen A nach m und dann durch Schiebung nach m'' ; andererseits kommt m' durch Inversion gegen B ebenfalls nach m'' .

2. Wir wollen eine Spiegelung an einer Ebene, die mit einer Schiebung τ parallel zu dieser Ebene verbunden ist, eine Gleitspiegelung nennen, und τ ihre Gleitungskomponente (oder Schiebungskomponente). Dann gilt der Satz:

Die Folge von zwei Gleitspiegelungen an derselben Ebene ε und von derselben Gleitungskomponente τ ist einer Schiebung äquivalent, die nach Größe und Richtung gleich 2τ ist.

Zum Beweise unterwerfen wir (Fig. 3) irgend einen Raumpunkt m zunächst der ersten Gleitspiegelung; er kommt durch die Spiegelung nach m' und dann infolge der Schiebung τ von m' nach m_1 . Die zweite Gleitspiegelung führt ihn analog von m_1 über m'_1 nach m_2 . Dann sieht man wiederum unmittelbar, daß mm'_1m_2 eine Gerade ist, und daß mm_2 nach Richtung und Größe gleich 2τ ist, und der Satz ist bewiesen.



3. Nennen wir eine Schraubenaxe, wie üblich, n -zählig, wenn der zugehörige Drehungswinkel die Größe $\frac{2\pi}{n}$ hat, und ist t die zugehörige Schiebungskomponente längs der Axe a , so gilt der Satz:

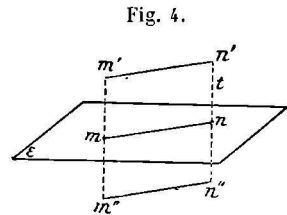
Die n -malige Ausführung einer Schraubung um eine n -zählige Schraubenaxe a mit der Schiebungskomponente t ist äquivalent einer Schiebung von der Größe nt parallel zu a .

In der Tat ist ja die n -malige Wiederholung der Schraubung einer Drehung um den Winkel 2π nebst einer Schiebung von der Größe nt gleichwertig. Ein Raumpunkt m gelangt daher infolge der n Schraubungen in eine solche Endlage m_1 , daß $mm_1 = nt$ und parallel zu a ist. Damit ist der Satz wieder bewiesen ¹⁾.

4. Die Folge einer Spiegelung an einer Ebene ε und einer zu ε senkrechten Schiebung t ist eine Spiegelung an einer zu ε parallelen Ebene ε_1 im Abstand $\frac{1}{2}t$ von ε .

Man erkennt dies leicht folgendermaßen (Fig. 4):

Sei mn irgend eine in ε liegende Strecke. Die Spiegelung an ε läßt sie unverändert; die nachfolgende, zu ε senkrechte Schiebung t bringt sie in die Lage $m'n'$. Suchen wir jetzt umgekehrt, in welche Endlage die Strecke $m'n'$ durch Spiegelung nebst Schiebung übergeht. Die Spiegelung bringt sie nach $m''n''$, die dann folgende Schiebung nach mn . Es geht also mn in $m'n'$ und $m'n'$ in mn über; und dies ist genau das, was der Satz behauptet.



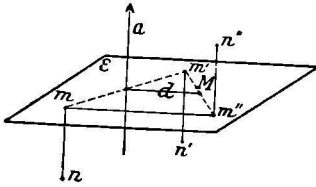
5. Sei a eine zweizählige Drehungsaxe, und M ein Punkt außerhalb a im Abstand d von a , dann gilt:

¹⁾ Dies stimmt damit überein, daß eine Drehung vom Winkel 2π keine eigentliche Ortsveränderung der Raumpunkte darstellt; es kommt ja hier immer nur der Effekt der Operationen in Betracht, und eine Drehung vom Winkel 2π führt jeden Punkt in seine Anfangslage zurück.

α) Eine Inversion an M und eine Drehung um a sind einer Gleitspiegelung äquivalent, deren Ebene ε zu a senkrecht ist und den Punkt M enthält.

Ist nämlich zunächst m ein Punkt von ε (Fig. 5), so gelangt er durch Drehung um a nach m' , und dann durch Inversion an M nach m'' , und es liegen auch m' und m'' in ε ; ferner ist $mm'' = 2d$ und parallel zu d . Dies gilt für jeden Punkt von ε . Wird ferner n so gewählt, daß $mn \perp \varepsilon$ ist, so ist auch $m'n' \perp \varepsilon$ und ebenso $m''n''$, und dies heißt in der Tat, daß $m''n''$ aus mn durch Gleitspiegelung an ε mit der Gleitungs-komponente $\tau = 2d$ hervorgeht.

Fig. 5.



Ist a eine zweizählige Schraubenaxe, so gilt analog:

β) Eine Inversion an M und eine Schraubung um a sind ebenfalls einer Gleitspiegelung an einer zu a senkrechten Ebene äquivalent.

Führen wir nämlich von der Schraubung um a zunächst nur die Drehung aus, so gilt der vorige Satz; Inversion und Drehung sind der Gleitspiegelung äquivalent, d. h. der Spiegelung an ε und der Gleitung von der Größe τ . Hierzu haben wir jetzt noch die Schiebung t längs a zu fügen. Diese nebst der Spiegelung an ε sind aber (gemäß Satz 4) der Spiegelung an einer Ebene ε_1 ($\parallel \varepsilon$) äquivalent; es resultiert also insgesamt eine Gleitspiegelung an ε_1 mit der Schiebungskomponente $\tau = 2d$.

6. Schließlich möge folgende an sich bekannte Tatsache erwähnt werden. Eine linksgewundene Schraubenlinie geht bei jeder Bewegung, beispielsweise bei Drehung um eine Axe, in eine ihr kongruente linksgewundene Schraubenlinie über. Dagegen geht sie durch Spiegelung oder Inversion in eine rechtsgewundene, ihr im übrigen gleiche Schraubenlinie über und umgekehrt. Dasselbe wird durch eine Gleitspiegelung bewirkt.

§ 2. Die Gruppe der Deckoperationen.

Der Begriff der Gruppe läßt sich ohne weiteres auf regelmäßige Punktsysteme allgemeiner Art übertragen; auch für sie soll die Gruppe aus der Gesamtheit der Deckoperationen bestehen, die das Punktsystem in sich überführen.

Diese Gruppe hat eine einfache evidente Eigenschaft, von der wir schon stillschweigend Gebrauch gemacht haben, die wir aber jetzt ausdrücklich nennen. Bezeichnen wir in Kürze irgend eine Deckoperation des Punktsystems durch \mathbb{U} und irgend eine andere durch \mathbb{B} , so wird behauptet, daß das Punktsystem auch durch die Kombination von \mathbb{U} und \mathbb{B} in sich übergeht.

Ein ausführlicher Beweis kann folgendermaßen geführt werden: Sei μ irgend ein Punkt unseres Punktsystems, und sei μ' der Punkt, in den er infolge der Operation \mathbb{U} gelangt, so ist auch μ' nach Voraussetzung ein Punkt des Punktsystems. Ferner sei μ'' der Punkt, in den der Punkt μ' durch die Operation \mathbb{B} gelangt, so gehört ja auch μ'' dem Punktsystem an, und der Satz ist bewiesen. In der Tat gelangt μ durch die Kombination von \mathbb{U} und \mathbb{B} nach μ'' und damit wieder in einen Punkt des Punktsystems; und andererseits ist auch μ ein beliebiger Punkt des Punktsystems.

Hier von machen wir die folgenden einfachen Anwendungen, die sich unmittelbar aus den in § 1 bewiesenen Sätzen ergeben.

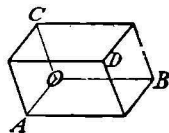
1. Enthält eine Gruppe eine Inversion am Punkt A und eine Inversion am Punkt B , so enthält sie auch die Schiebung, die nach Größe und Richtung gleich $2AB$ ist.

2. Enthält eine Gruppe eine Gleitspiegelung mit der Gleitungs-komponente τ , so enthält sie auch die Schiebung, die nach Größe und Richtung gleich 2τ ist.

3. Enthält eine Gruppe eine n -zählige Schraubenaxe, deren Gleitungs-komponente t ist, so enthält sie auch eine Schiebung, die nach Größe und Richtung gleich nt ist.

Nun sind bekanntlich unter den Deckoperationen eines Punktsystems stets auch Schiebungen enthalten, nämlich die Deckschiebungen des Raumgitters, mit dem das Punktsystem aufgebaut ist. Man sieht auch leicht, daß ihm andere Deckschiebungen nicht zukommen können. Die in den Sätzen 1, 2, 3 auftretenden Schiebungen sind deshalb notwendig Deckschiebungen des oben genannten Raumgitters. Für diese Deckschiebungen besteht aber der Satz, daß es für jede Richtung, längs deren überhaupt Deckschiebungen des Raumgitters existieren, auch eine kleinste Deckschiebung gibt; so ist beim Gitterparallelepipedon der Fig. 6 OA , OB , OC , OD die kleinste in seine Kanten bzw. seine Hauptdiagonale fallende Deckschiebung. Daraus folgern wir sofort, daß die in den Sätzen 1, 2, 3 auftretende Schiebung niemals kleiner sein kann als die kleinste Schiebung, die für die bezügliche Richtung in der Gruppe existiert. Oder aber:

Fig. 6.



4. Die in den Sätzen 1, 2, 3 betrachteten Deckoperationen (Inversionen, Gleitspiegelungen, Schraubungen) können einem regelmäßigen Punktsystem nur dann zukommen, wenn im ersten Fall $2AB$, im zweiten 2τ , im dritten nt eine in der Gruppe enthaltene Deckschiebung ist.

Insbesondere folgt hieraus, daß (gemäß Satz 1) der Abstand von zwei Symmetriezentren A und B und ebenso (gemäß Satz 2) die Schiebungs-komponente einer Gleitspiegelung niemals kleiner sein kann als die

Hälfte einer zur Gruppe gehörigen Deckschiebung der gleichen Richtung.

Wie aus den Eigenschaften der Krystallklassen bekannt ist, bedingt eine zweizählige Axe und ein auf ihr enthaltenes Symmetriezentrum eine zur Axe senkrechte Symmetrieebene. Diesem Satz entspricht der folgende, allgemeinere, der sich aus den Sätzen 5α und 5β von § 4 ergibt:

5. Enthält eine Gruppe eine zweizählige Axe (Drehungsaxe oder Schraubenaxe) und ein nicht auf ihr liegendes Symmetriezentrum M , so enthält sie auch eine zur Axe senkrechte Ebene gleitender Symmetrie.

§ 3. Der Symmetriecharakter der Punktsysteme.

Die Frage nach dem Symmetriecharakter eines regelmäßigen Punktsystems ist im ersten Teil (§ 5) ausführlicher nur für einen Sonderfall erörtert worden, nämlich für ein Punktsystem, dessen Struktur der rhombischen Hemiedrie entsprach. Abgesehen von den Deckschiebungen bestanden seine Deckoperationen aus Drehungen um drei Scharen von zweizähligen Axen, die drei zueinander senkrechten Richtungen parallel sind; und gerade deshalb hatten wir dem Punktsystem den Charakter der rhombischen Hemiedrie zugeschrieben, die ja drei analoge zweizählige Symmetrieachsen besitzt.

Die Verallgemeinerung hiervon liegt auf der Hand. Wir werden erwarten, daß in jedem Fall die Deckoperationen eines Punktsystemes in analoger Beziehung zu den Symmetrieelementen einer gewissen Krystallklasse stehen, und daß es die Symmetrie dieser Klasse ist, die wir alsdann dem Punktsystem beizulegen haben. So ist es in der Tat, was freilich hier nicht bewiesen werden kann¹⁾. Nur die eine Frage müssen wir erörtern, welches die allgemeinsten Deckoperationen sind, die überhaupt als Analoga der bei einer Krystallklasse vorhandenen Symmetrieachsen, Symmetrieebenen und Symmetriezentren auftreten können. Die Antwort besteht in den folgenden, leicht durchsichtigen Sätzen:

1. Außer den n -zähligen Drehungsachsen sind auch die n -zähligen Schraubenachsen als Analoga der n -zähligen Symmetrieachsen anzusehen.

Die so eingeführte Vorstellung ist dem Krystallographen längst geläufig; die Art, in der wir den Quarz strukturell aufzubauen pflegen, operiert ja bereits mit schraubenartiger Anordnung, d. h. mit Strukturen, die nur durch gewisse Schraubungen in sich übergehen.

2. Als allgemeinste Deckoperation, die einer Symmetrieebene einer Krystallklasse entspricht, haben wir die Gleitspiegelung anzusehen; die strukturellen Analoga der Symmetrieebenen bestehen also in reinen Spiegelungs-

1) Vgl. Krystalstruktur, S. 364. Der dort gegebene Beweis bildet eines der wichtigsten Resultate der allgemeinen mathematischen Theorie.

ebenen und in Ebenen gleitender Symmetrie, d. h. solchen, denen noch eine zur Spiegelungsebene parallele Gleitungs Komponente τ zugehört.

3. Für die Symmetriezentren kann eine Verallgemeinerung, die im Auftreten zusätzlicher Schiebungskomponenten besteht, gemäß Satz 4 a von § 1 offenbar nicht existieren.

4. Die Größe der zusätzlichen Schiebungskomponente τ ist in den Fällen 1 und 2 naturgemäß an die im vorigen Paragraphen abgeleiteten Sätze gebunden. Enthält also die Gruppe der Deckoperationen eine n -zählige Schraubenaxe, so ist $n\tau$ notwendig eine der Gruppe zugehörige Schiebung, und falls die Gruppe eine Gleitspiegelung enthält, so gilt das gleiche für 2τ .

Offenbar können wir das Vorstehende allgemeiner so zusammenfassen, daß die Schiebungskomponenten für die Beurteilung des Symmetriecharakters überhaupt außer Acht zu lassen sind, wie uns dies für die Deckschiebungen ja geläufig ist. Quantitativ sind die möglichen Schiebungskomponenten, die in die Deckoperationen eingehen können, allerdings Bedingungen unterworfen; sie müssen stets dem Inhalt von Satz 4 genügen.

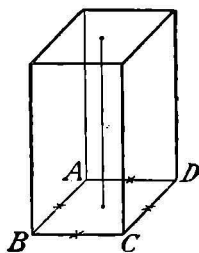
§ 4. Beispiele.

Zur Veranschaulichung der vorstehenden Ausführungen mögen die folgenden Beispiele dienen.

1. Eine Struktur, die den Symmetriecharakter der tetragonalen Tetartoëdrie erster Art besitzt, und der nur Schraubenaxen zukommen.

Die Tetartoëdrie erster Art enthält als Symmetrieelement nur eine einzige vierzählige Axe; der zu bildenden Struktur müssen daher lauter parallele vierzählige Schraubenaxen zukommen. Man kann sie folgendermaßen erhalten¹⁾. Man gehe von einem Raumbgitter aus, dessen Parallelepedon eine quadratische Säule mit der Grundfläche $ABCD$ ist (Fig. 7). Diese Grundfläche bestimmt in ihrer Ebene ein quadratisches Netz, und zu ihm verlaufen alle Schraubenaxen senkrecht; und zwar sind die Ecken und die Flächenmitten der Quadrate die Punkte, die von den vierzähligen Axen getroffen werden. Überdies existieren auch noch zweizählige Schraubenaxen, die gleichfalls der Gruppe der Deckoperationen angehören; sie gehen durch die (in der Figur angedeuteten) Seitenmitten der Netzquadrate²⁾. Die

Fig. 7.



1) Die oben beschriebene Gruppe ist die Gruppe \mathbb{C}_4^2 der Krystallstruktur, vgl. S. 483. Sohncke's Vierpunktschraubensystem, S. 89 seiner Entwicklung einer Theorie der Krystallstruktur.

2) Da eine vierzählige Symmetrieaxe erst recht zugleich eine zweizählige Symmetrieaxe ist, so ist das Auftreten von zweizähligen Axen in der Gruppe der Deckoperationen verständlich.

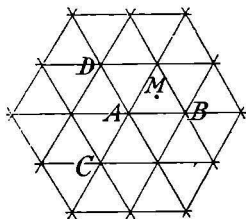
Schiebungskomponente der vierzähligen Axen ist gleich dem vierten Teil der Höhe unserer quadratischen Säule; für die zweizähligen Axen hat sie die doppelte Länge, ist also gleich der Hälfte dieser Höhe. In der Tat ist damit die im Satz 4 von § 2 enthaltene Bedingung erfüllt.

Benutzt man vierzählige Schraubenaxen mit umgekehrtem Windungssinn, so erhält man offenbar die enantiomorphe Struktur. (Vgl. auch § 7).

2. Ein zweites Beispiel sei eine Struktur vom Symmetriecharakter der trapezoëdrischen Tetartoëdrie des hexagonalen Systems. Diese Tetartoëdrie besitzt eine dreizählige Hauptaxe und drei zu ihr senkrechte zweizählige Nebenaxen.

Um zu unserer Struktur zu gelangen¹⁾, gehen wir von einem Raumgitter aus, dessen Parallelepipedon Φ eine rhombische Säule ist, und zwar eine

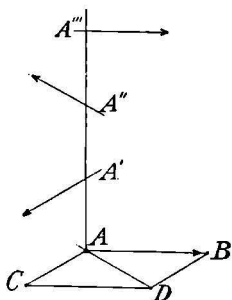
Fig. 8.



solche, deren Grundfläche durch eine Diagonale in zwei gleichseitige Dreiecke zerfällt²⁾. Die dieser Grundfläche entsprechende Netzebene enthält alsdann ein reguläres, gleichseitiges Netz, wie es Fig. 8 zeigt. Zu diesem Netz verlaufen die dreizähligen Axen wieder senkrecht, und zwar sind sie sämtlich Schraubenaxen mit der nämlichen Gleitungskomponente; sie gehen durch die Ecken und die Mitten der gleichseitigen Dreiecke, also z. B. durch die Punkte $A, B, C, M \dots$ hindurch. Die Gleitungskomponente ist gleich einem Drittel der Höhe unserer rhombischen Säule, in Übereinstimmung mit dem Satz 4 von § 2.

Zu den dreizähligen Axen kommen in diesem Fall noch zweizählige Nebenaxen, die übrigens sämtlich wirkliche Drehungsaxen sind. Ist h die Höhe unserer rhombischen Säule, so verlaufen die Ebenen, die diese Nebenaxen enthalten, senkrecht

Fig. 8 a.



zur Höhe und folgen im Abstand $\frac{h}{3}$ aufeinander, und zwar in folgender Weise (Fig. 8 a). Jede dieser Ebenen enthält nur Axen einer und derselben Richtung. Fällt insbesondere eine Nebenaxe in der Ebene der Grundfläche in die Gerade AB , so laufen die Axen in der durch A' gehenden Ebene zu AC parallel, in der durch A'' gehenden Ebene zu AD , in der durch A''' gehenden wieder zu AB usw.³⁾.

1) Die oben beschriebene Struktur entspricht der Gruppe \mathfrak{D}_3^2 der Krystalstruktur, vgl. S. 474. Sohncke's abwechselndes Dreipunktschraubensystem, a. a. O. S. 133.

2) Figur 7 liefert also den Bereich Φ , wenn wir annehmen, daß ABC und ACD gleichseitige Dreiecke sind.

3) Die genauere Lage der Nebenaxen ist a. a. O. angegeben.

3. Ein weiteres Beispiel sei eine Struktur vom Symmetriecharakter der kubischen Tetartoëdrie. Die kubische Tetartoëdrie besitzt die Körperdiagonalen des Würfels als dreizählige Axen, und drei zueinander senkrechte zweizählige, die den Würfelkanten parallel sind.

Sei der Würfel Φ (Fig. 9) wieder der Fundamentalbereich eines kubischen Raumgitters, und $OABCM$ ein Oktant von ihm. In diesem Oktanten W verlaufen die zweizähligen Axen a, a', b, b', c, c' in der Weise, wie es Fig. 9a zeigt¹⁾; sie fallen also in die Mitten der Seitenflächen.

Überdies sind sie sämtlich zweizählige Schraubenaxen, deren Gleitungs-komponente je gleich der halben Kantenlänge des Würfels Φ ist. Die dreizähligen Axen sind teils Drehungsaxen, teils Schraubenaxen²⁾. Die dreizählige Drehungsaxe s , die den Oktanten $OABCM$ durchdringt, ist seine Körperdiagonale OM ; man überzeugt sich auch leicht direkt, daß sie eine Symmetrieaxe der sechs zweizähligen Axen a, a', b, b', c, c' ist, die auf den Seitenflächen dieses Oktanten liegen. Dagegen kann durch O und M nur eine einzige dreizählige Symmetrieaxe gehen. Zwei dreizählige Symmetrieaxen, die sich in demselben Punkt schneiden, bedingen nämlich bekanntlich von selbst das ganze System von Symmetrieaxen unserer Tetartoëdrie³⁾; gingen also durch O und M mehrere dreizählige Symmetrieaxen, so müßten die durch O bzw. M gehenden Kanten des Würfels W sämtlich zweizählige Axen sein, was nicht der Fall ist.

Nun zerfällt der Würfel Φ der Fig. 9 in acht Oktanten W , und jeden von ihnen durchzieht je eine dreizählige Drehungsaxe. Keine zwei von ihnen können sich dem Vorstehenden gemäß schneiden. Ihre wirkliche Lage erhellt aus Figur 40, deren Richtigkeit man leicht verifizieren kann⁴⁾.

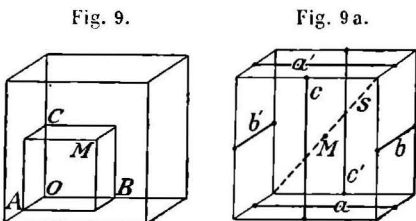
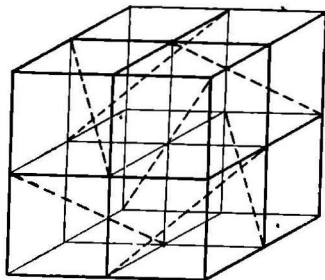


Fig. 9.

Fig. 9 a.

Fig. 40.



1) Fig. 9a ist im doppelten Maßstab der Fig. 9 gezeichnet; auch bedeutet M in beiden Figuren verschiedene Punkte, nämlich jedesmal den Mittelpunkt.

2) Die bezügliche Gruppe ist die Gruppe \mathfrak{S}_5 der Krystalstruktur; S. 536. Sohncke's reguläres abwechselndes Zweipunktschraubensystem, a. a. O. S. 158. Die dreizähligen Schraubenaxen sind in den obigen Figuren als unwesentlich nicht gezeichnet; übrigens enthält jede Gruppe des kubischen Systems auch dreizählige Schraubenaxen.

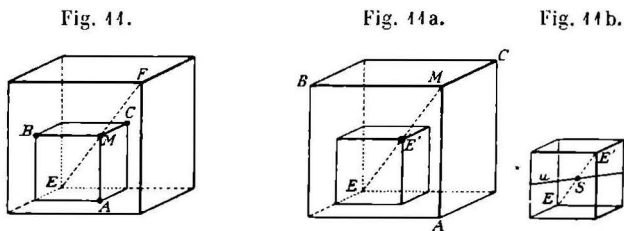
3) Dies ist eine bekannte Eigenschaft dieser Krystallklasse.

4) Vgl. die Fig. 65 der Krystalstruktur, S. 537. Die Figur ist auch bei Bragg enthalten; Proc. of the London Royal Society 1914, 89, 477.

4. Als letztes Beispiel möge die Braggsche Struktur des Diamants dienen¹⁾.

Der Diamant gehört der kubischen Holoëdrie an, und diese hat insbesondere auch vierzählige Symmetrieachsen, sowie zu ihnen senkrechte Symmetrieebenen. Die vierzähligen Axen sind aber bei der Braggschen Struktur nur als Schraubenachsen vorhanden und die Symmetrieebenen nur in der Verallgemeinerung vom § 3, also nur als Ebenen gleitender Symmetrie. Dies wollen wir etwas ausführlicher erörtern, in Anknüpfung an die im ersten Teil (S. 566) abgeleiteten Figuren, (14, 15a und 15b), die wir hier wieder benutzen (Fig. 11, 11a, 11b)²⁾.

In Fig. 11a sind alle Kanten des Würfels $EABCM$ eigentliche zwei-zählige Symmetrieachsen der Struktur, und dasselbe gilt von den drei durch E' gehenden Geraden; andere zwei-zählige Symmetrieachsen sind in ihm nicht



vorhanden. Wie steht es nun mit den vierzähligen Axen? Enthält die Struktur eine vierzählige Drehungsaxe, so ist sie ja zugleich notwendig auch zwei-zählige Drehungsaxe, sie müßte also auf alle Fälle mit einer der eben- genannten Axen identisch sein. Aber unsere Figuren ergeben sofort, daß dies ausgeschlossen ist. Die Gerade $EE'M$ von Fig. 11a ist nämlich eine eigentliche dreizählige Drehungsaxe. Würde also eine der durch E oder durch E' gehenden Geraden eine vierzählige Drehungsaxe sein, so gingen durch E (bzw. E') sowohl vierzählige, wie auch dreizählige Symmetrieachsen, und diese bedingen bekanntlich zusammen notwendig die Existenz aller Symmetrieachsen des kubischen Systems im Punkt E . Insbesondere müßten also auch zwei-zählige Nebenachsen vorhanden sein, die in die Richtung EA fallen bzw. auf EA senkrecht stehen. Zwei-zählige Axen dieser Richtung treffen aber, wie Fig. 11b zeigt, die Diagonale EE' nicht in E oder E' , sondern nur in der Mitte S von EE' , und in den analogen Punkten³⁾.

1) Vgl. auch L. Föppl, Physik. Zeitschrift 1914, S. 191 sowie eine kürzlich erschienene Arbeit von A. Johnsen, Centralblatt für Min. 1915, S. 334.

2) Der Würfel der Fig. 11a ist in doppeltem Maßstab der Fig. 11 gezeichnet.

3) Die oben beschriebene Struktur entspricht der Gruppe O_h^7 der Krystalstruktur, S. 548; bei Sohncke, a. a. O., ist diese Gruppe nicht vorhanden, da er nur die Bewegungsgruppen ableitet.

Damit ist in der Tat bewiesen, daß unsere Struktur vierzählige Drehungsachsen nicht besitzen kann. Dagegen überzeugt man sich leicht, daß die durch E bzw. E' gehenden Geraden vierzählige Schraubenachsen sind, und zwar ist die zugehörige Schiebungs-komponente gleich der Kantenlänge des in Fig. 11a gezeichneten Würfels. Sie ist damit gleich der halben Kante des Gitterwürfels von Fig. 11, also gleich der Hälfte der in die Schraubenaxe fallenden Deckschiebung, in Übereinstimmung mit dem Satz 4 von § 2.

Als Symmetrieebenen der Struktur können, wie man leicht sieht, nur die Seitenflächen des Würfels von Fig. 11a oder die ihnen parallelen durch E' gehenden Ebenen in Frage kommen. Aber sie können nicht reine Symmetrieebenen sein. Dies ergibt sich folgendermaßen. Wie Fig. 11b erkennen läßt, ist der Punkt S ein Symmetriezentrum der Struktur. Wäre nun z. B. die Grundfläche des Würfels 11b eine eigentliche Symmetrieebene der Struktur, so müßte auch derjenige Punkt S_1 ein Symmetriezentrum sein, der spiegelbildlich zu S unter der Grundfläche von Fig. 11b liegt. Diese beiden Symmetriezentren S und S_1 würden aber gemäß Satz 4 von § 2 eine Schiebung von der Größe $2SS_1$ bedingen, und diese müßte zugleich eine Deckschiebung der Struktur sein. Aber die kleinste Deckschiebung der Richtung SS_1 hat die Länge $4SS_1$ ¹⁾, da erst $4SS_1$ gleich der Kante des Würfels von Fig. 11 ist, womit der Beweis erbracht ist. Ebenso folgert man das gleiche für die durch E' gehenden Ebenen.

Dagegen sieht man leicht, daß alle diese Ebenen im verallgemeinerten Sinn von § 3 Spiegelebenen sind. Die zugehörige Operation ist also eine Gleitspiegelung. Insbesondere kann für die durch E gehende Grundfläche die Hälfte einer der beiden Flächendiagonalen von Fig. 11a als Schiebungs-komponente gewählt werden, und analog für die anderen Ebenen. Da die Flächendiagonalen Deckschiebungen der Struktur sind (das Gitter ist ja flächenzentriert), so ist damit Satz 4 von § 2 wiederum erfüllt.

§ 5. Der Fundamentalbereich.

Es bedarf kaum des besonderen Hinweises, daß der zu einer Gruppe gehörige Fundamentalbereich auch bei den Gruppen allgemeinsten Art geometrisch und strukturell seine Bedeutung und seine Eigenart ungeschmälert bewahrt. Nur seine gestaltliche Beschaffenheit erfordert einige Bemerkungen. Wir legen dazu ein einfaches Beispiel zugrunde, nämlich das in § 3 unter 4. betrachtete, das der Tetartoëdrie des quadratischen Systems entspricht.

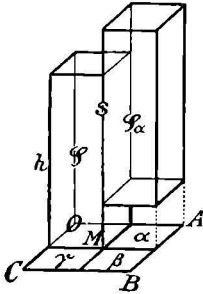
Wir gehen wieder von der quadratischen Säule aus (Fig. 7), die den Fundamentalbereich Φ des bezüglichen Raumgitters bildet. Hätten wir es mit einer Struktur der Holoëdrie zu tun, so würden, wie schon im ersten Teil erwähnt wurde, in den Bereich Φ 16 gleichwertige Punkte allgemeiner

1) Fig. 11 stellt ja den Gitterwürfel dar; vgl. auch Anmerkung 2 von S. 330.

Lage fallen, entsprechend der Zahl der Flächen der zugehörigen einfachen Krystallform. Im Fall der Tetartoëdrie, die hier vorliegt, sind es also nur 4 Punkte, und der Fundamentalbereich φ unserer Gruppe ist daher der vierte Teil von Φ . Er kann wieder mannigfach gewählt werden; zwei verschiedene Formen wollen wir in Betracht ziehen.

Die Grundfläche $OABC$ (Fig. 12) unserer quadratischen Säule Φ zerfällt durch die Mittellinien in vier kongruente Teilquadrate; die bei A, B, C , liegenden seien α, β, γ . Wird jetzt über dem bei O liegenden Teilquadrat eine gerade Säule errichtet, die die gleiche Höhe h hat, wie Φ selbst, so ist sie gleich dem vierten Teil von Φ und kann den Fundamentalbereich φ unserer Gruppe darstellen. Unterwerfen wir jetzt diesen Bereich der Schraubung um die vierzählige Schraubenaxe s , die durch die Mitte M des Quadrats $OABC$ geht¹⁾, so gelangt er der Reihe nach in gewisse Lagen $\varphi_\alpha, \varphi_\beta, \varphi_\gamma$, die über den Flächen α, β, γ stehen²⁾; und zwar so, daß die Grundfläche von φ_α um $\frac{h}{4}$ höher liegt als die Fläche α , die von φ_β

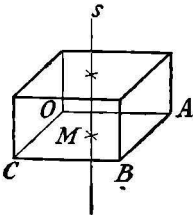
Fig. 12.



um $\frac{h}{2}$ höher als β , und die von φ_γ um $\frac{3h}{4}$ höher als γ . Eine nochmalige Schraubung führt den Bereich φ_γ offenbar in eine Lage, die genau über φ selbst steht³⁾ usw.

Wir können den Fundamentalbereich φ zweitens auch als quadratische Säule wählen (Fig. 12a), deren Grundfläche $OABC$ selbst ist, und deren

Fig. 12a.



Höhe gleich $\frac{h}{4}$ ist. Hier sieht man unmittelbar, daß die Schraubung um die durch M gehende Axe s diesen Bereich in eine Lage φ_1 bringt, die genau über φ liegt; durch zweimalige und dreimalige Schraubung kommt er also in der Weise in Lagen φ_2 und φ_3 , daß $\varphi, \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ übereinander stehen und zusammen unmittelbar den Fundamentalbereich Φ des Raumgitters konstituieren.

Dies gibt Anlaß zu folgenden allgemeinen Bemerkungen.

1. Wie im zweiten Fall $\varphi, \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ zusammen den Fundamentalbereich Φ des Raumgitters ausmachen, so gilt dies analog von den vier

1) Daß der Gruppe auch Schraubenachsen zugehören, die durch die Quadratmitten gehen, wurde oben (S. 327) erwähnt.

2) Die Figur enthält nur die Lage von φ_α .

3) In Übereinstimmung mit dem Satz 3 von § 4, gemäß dem die viermalige Schraubung einer Schiebung von der Größe h äquivalent ist.

Bereichen φ , φ_α , φ_β , φ_γ des ersten Falls. Wir wollen dies wirklich nachweisen, wollen also zeigen, daß der aus φ , φ_α , φ_β , φ_γ gebildete räumliche Körper \mathcal{V} ein Fundamentalbereich des Raumgitters sein kann. Dazu ist nur nötig zu zeigen, daß der ganze Raum lückenlos ausgefüllt wird, wenn wir den Körper \mathcal{V} allen Deckschiebungen des Gitters unterwerfen. Wir beginnen, indem wir ihn nach oben und unten der Deckschiebung der Größe h unterwerfen; dadurch wird zunächst (Fig. 12) die über dem Quadrat $OABC$ stehende, nach oben und unten unbegrenzte Säule Σ vollständig ausgefüllt. Jetzt haben wir nur noch die Deckschiebungen auszuführen, die in die Seiten der Grundfläche $OABC$ fallen, und zwar in beliebiger Aufeinanderfolge, so werden in der Tat alle so aus Σ hervorgehenden Säulen den ganzen Raum lückenlos erfüllen.

Die große Unbestimmtheit des Bereiches \mathcal{O} wurde schon im ersten Teil ausführlich behandelt. Man sieht hier noch, daß der Bereich \mathcal{O} keineswegs ein konvexer Körper zu sein braucht.

2. Die allgemeine geometrische Eigenart des Bereiches φ hatten wir im ersten Teil so bestimmt, daß erstens sein Inneres keine zwei gleichwertigen Punkte enthalten darf (d. h. keine zwei, die durch Deckoperationen der Gruppe ineinander übergehen), und daß zweitens jede dieser Deckoperationen alle Fundamentalbereiche ineinander überführt, und zwar stets jeden in einen anderen. Dies bleibt auch hier als seine geometrische Eigenart ungeändert bestehen. Die Richtigkeit dieser Tatsache wird durch die obigen Konstruktionen unmittelbar in Evidenz gesetzt.

3. Der Bereich φ ist auch hier gestaltlich im allgemeinen unbestimmt. Drehungsachsen, Symmetrieebenen und Symmetriezentren dürfen aber nicht in sein Inneres, sondern nur auf seine Oberfläche fallen. Die im ersten Teil (§ 2) dafür angegebenen Gründe bleiben ungeändert bestehen.

4. Dagegen zeigt die oben erfolgte zweite Wahl von φ , daß Schraubenachsen sehr wohl das Innere durchdringen können. Das im Inneren von φ liegende Stück einer Schraubenaxe kann aber offenbar nicht größer sein, als die zugehörige Schiebungs Komponente, da ja sonst wieder gleichwertige Punkte im Inneren von φ vorhanden wären. Ebenso können auch die Ebenen, denen eine Gleitspiegelung entspricht, das Innere von φ durchdringen, und zwar mit einer analogen leicht erkennbaren Beschränkung.

§ 6. Symmetriecharakter und Atomqualität.

Alles, was im ersten Teil über die Qualität der Atome und Atomkomplexe und über ihren Zusammenhang mit dem Symmetriecharakter der Struktur ausgeführt wurde, überträgt sich sinngemäß auf die regelmäßigen Strukturen allgemeinsten Art. Die früheren Begründungen und Darlegungen

bleiben ohne jede Einschränkung in Kraft. Die Tatsachen, auf die es in erster Linie ankommt, mögen hier nochmals zusammengestellt werden.

1. Der Symmetriecharakter einer Struktur kommt in der Gruppe G der sämtlichen Deckoperationen zum Ausdruck, die die Bausteine der Struktur ineinander überführen. Es gibt 230 solcher Gruppen; ihre Symmetrie entspricht in dem in § 3 genannten verallgemeinerten Sinn der Symmetrie der 32 Krystallklassen.

2. Jede einzelne dieser Gruppen bedingt eine Zerlegung des Raumes in gewisse Fundamentalbereiche φ (Raumteilung), in der Weise, daß jede Operation der Gruppe die Bereiche φ ineinander überführt, und zwar jeden einzelnen in einen von ihm verschiedenen.

3. Jeder strukturelle Aufbau, der einer Krystallsubstanz entsprechen soll, entsteht so, daß man in jeden Bereich φ einer Raumteilung an analogen Stellen die gleichen chemischen Atome m oder die gleichen Atomkomplexe $\Gamma = \{m, n, q \dots\}$ einsetzt.

4. Drehungsaxen, Symmetriezentren und Symmetrieebenen der Struktur fallen stets in die Oberflächen des Bereiches φ . Wird ein Atom m in eine dieser Axen, Punkte oder Ebenen gelegt, so erhält es dadurch eine gewisse Symmetriequalität und ist mehrfach zu zählen, wie dies näher in § 5 des ersten Teils ausgeführt wurde¹⁾.

5. Werden in den Bereich φ , der einer Gruppe G im Sinne von Nr. 2 entspricht, punktuelle oder auch symmetrische Atome oder Atomkomplexe eingefügt, so kann dies eventuell, insbesondere bei besonderer Lage der Atome, den Symmetriecharakter der Struktur erhöhen. Die Übersymmetrie entsteht in solchen Fällen immer dadurch, daß die so gebildete Struktur außer den Deckoperationen der Gruppe G noch andere Deckoperationen zuläßt; und zwar sind dies alsdann immer solche, die einen Bereich φ und ebenso das in ihm enthaltene Atom m oder auch den ganzen Atomkomplex $\Gamma = \{m, n, p \dots\}$ in sich überführen.

6. Wird von dieser Ausnahme, bzw. von der durch sie begründeten Beschränkung abgesehen, so ist die Art, in der die Atome in den Bereich φ eingesetzt werden dürfen, durchaus beliebig. Wie dies auch geschehen mag, immer entsteht alsdann eine Struktur genau von derjenigen Symmetrie, die der Ausgangsgruppe G entspricht.

7. Welche Wahl für die Stellen der Atome im Fundamentalbereich φ zu treffen ist, entscheidet sich naturgemäß nach physikalischen und chemischen Gesichtspunkten. Da aber die Besetzung des Bereiches φ mit den konstituierenden Atomen im allgemeinen keiner Beschränkung unterliegt, so wird dies den Krystallographen stets in den Stand setzen, die Lagerung

¹⁾ Von A. Johnsen ist dafür die zweckmäßige Bezeichnung N -wertige Punkte eingeführt worden; Zentralbl. f. Min. 1915, S. 331.

der Atome und Atomkomplexe in φ so vorzunehmen, wie es den ins Spiel tretenden chemischen und physikalischen Kräften sowie den experimentellen Tatsachen entspricht. Insofern habe ich früher den Krystallographen als den souveränen Beherrscher des Fundamentalbereichs bezeichnet, und darf gerade auf diesen auch in § 4 des ersten Teils schon angeführten Tatbestand, als den von der Natur der Dinge geforderten, hier wiederum hinweisen.

§ 7. Die enantiomorphen Strukturen.

Wir wollen die vorstehenden Ergebnisse auf die enantiomorphen Strukturen anwenden. Enantiomorphe Strukturen weisen bekanntlich die gleichen geometrischen Unterschiede auf, wie linksgewundene und rechtsgewundene Schraubenlinien, oder wie ein Körper und sein Spiegelbild. Zweierlei kann für sie offenbar einzig und allein in Frage kommen. Erstens die Anordnung der Bausteine — analog dem Windungssinn der Schraubenlinien — und zweitens deren geometrische Form oder Qualität — analog zum Unterschied zwischen einem Körper und seinem Spiegelbild. Andere geometrische Eigenschaften sind ja auch an einem Strukturaufbau überhaupt nicht vorhanden.

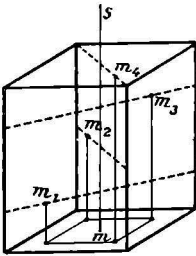
Da enantiomorphe Krystalle nur in solchen Krystallklassen auftreten, die ausschließlich Axensymmetrie besitzen, so sind Strukturen von enantiomorphem Charakter nur für solche Gruppen möglich, deren Deckoperationen sich ausschließlich an Drehungsaxen und Schraubenaxen anknüpfen. Hierzu wollen wir im folgenden einige Beispiele geben. Dabei werden wir insbesondere auch zu prüfen haben, ob der enantiomorphen Charakter einer Struktur bei besonderer Lage oder Qualität der Bausteine verloren gehen kann. Offenbar wird dies dem vorigen gemäß immer dann und auch nur dann eintreten können, wenn die Struktur infolge der besonderen Lage usw. des Ausgangsatoms die Eigenschaft erlangt, sich selbst spiegelbildlich gleich zu sein.

Wir knüpfen zunächst an das in § 4 behandelte Beispiel 1. an, das der tetragonalen Tetartoëdrie erster Art entspricht. Es besitzt nur ein System von vierzähligen Axen; sie sind sämtlich vierzählige Schraubenaxen und fallen in die vertikalen Kanten und in die Mittelhöhen der quadratischen Säulen \mathcal{O} des Gitters (Fig. 7).

Gemäß § 4 können wir als Fundamentalbereich φ eine quadratische Säule (Fig. 12a) wählen, deren Grundfläche mit der von \mathcal{O} identisch ist, während ihre Höhe gleich dem vierten Teil der Höhe h von \mathcal{O} ist, und in diesem Fundamentalbereich φ kann das erzeugende Atom m oder der Atomkomplex Γ beliebig gewählt werden. Jeder Wahl entspricht eine zugehörige Struktur, und es ist einleuchtend, daß die Anordnung der Bausteine einen schraubenartigen und damit enantiomorphen Charakter besitzt.

Insbesondere ergeben sich zunächst aus dem in φ angenommenen Atom m solche in $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$. . . enthaltene Atome m_1, m_2, m_3 . . ., die auf einer sich um s windenden Schraubenlinie liegen (Fig. 13); und eine analoge Anordnung von Atomen windet sich um jede Axe, die durch eine Mitte des zugehörigen quadratischen Netzes hindurchgeht.

Fig. 13.



Es ist weiter zu prüfen, ob der enantiomorphe Charakter etwa verloren geht, wenn das erzeugende Atom m eine besondere Lage in φ hat, oder wenn ihm eine gewisse Symmetrie, insbesondere eine punktuelle Qualität, eigen ist. Diese Untersuchung läßt sich in allen Fällen in folgender Weise durchführen:

Wie bereits erwähnt, kann die Enantiomorphie nur verloren gehen, wenn die Struktur die Eigenschaft erwirbt, sich selbst spiegelbildlich gleich zu sein; es gibt also dann eine Spiegelung oder eine Inversion, oder vielleicht auch eine Gleitspiegelung, die die Struktur mit sich zur Deckung bringt. Um diese Deckoperation vermehrt sich also die Gruppe G der Deckoperationen, mit der die Struktur hergestellt ist. Nun haben wir aber oben allgemein gesehen (§ 6, 5.), daß eine derartige Deckoperation, bzw. eine derartige Übersymmetrie, wenn sie überhaupt eintritt, in allen Fällen nur eine solche sein kann, die das erzeugende Atom m , bzw. den Fundamentalbereich φ in sich überführt. Und daraus folgt zunächst weiter, daß für diese Untersuchung nur Spiegelungen oder Inversionen in Frage kommen können, nur sie können ein Atom m in sich überführen. Dagegen braucht eine Gleitspiegelung nicht in Betracht gezogen zu werden, da sie niemals einen Punkt in sich selbst überführt.

Hierzu kommt aber noch ein zweites. Offenbar wird eine Spiegelung oder Inversion, die eine Struktur in sich übergehen läßt, auch das gesamte Axensystem mit sich zur Deckung bringen müssen; es stellt ja sozusagen das Skelett des bezüglichen Punktsystems dar. Wir brauchen daher in allen Fällen nur diejenigen Spiegelungen und Inversionen der Prüfung zu unterziehen, die ein Atom m und zugleich auch das Axensystem der Struktur in sich überführen.

Werde nun zunächst das Atom m in allgemeiner Lage angenommen, was hier nur bedeuten soll, daß es nicht in eine Axe fällt. Seien ferner a und b irgend zwei unserer Axen, die durch die bezügliche Spiegelung oder Inversion ineinander übergehen¹⁾; dann müssen auch die um a und b herum laufenden schraubenförmigen Punktanordnungen durch die Spiegelung oder Inversion ineinander übergehen. Aber dies ist bei allgemeiner

1) Es kann auch a mit b identisch sein.

Lage von m unmöglich. Denn diese Punktanordnungen haben bei unserem Punktsystem tatsächlich denselben Windungssinn, während, wie wir oben sahen (§ 4, 6), jede schraubenförmige Anordnung durch eine Spiegelung oder Inversion in eine Anordnung von umgekehrtem Windungssinn übergeht. In der Tat folgt also, daß der enantiomorphe Charakter der Struktur bei allgemeiner Lage des Ausgangspunktes m stets vorhanden ist. Und dies gilt sogar bei punktueller Beschaffenheit von m ; denn diese Beschaffenheit spielt in die obigen Schlüsse gar nicht hinein. Eine Ausnahme kann offenbar nur dann eintreten, wenn die schraubenförmigen Anordnungen ausarten, d. h. wenn der Ausgangspunkt m in eine Axe hineinfällt. Dann geht der enantiomorphe Charakter der Strukturordnung in der Tat verloren; er kann dann nur durch die Form der Atome m gesichert werden, nämlich so, daß wir sie selbst enantiomorph wählen.

Die so konstruierten Strukturen sind also dadurch gekennzeichnet, daß ihr enantiomorpher Charakter ausschließlich auf der Anordnung der Bausteine ruht, während die Qualität der Bausteine bei allgemeiner Lage des Ausgangspunktes keinerlei Beschränkung unterliegt und sogar auch punktuell sein kann.

Das vorstehende Resultat hat freilich insofern zunächst nur einen theoretischen Wert, als die Krystalle der betrachteten Krystallklasse sämtlich kompliziertere chemische Verbindungen sind und der Fundamentalbereich deshalb nicht ein einziges Atom m , sondern einen ganzen Atomkomplex I' enthält. Aber wir folgern nun sofort, daß auch dieser Atomkomplex bei allgemeiner Lage keinerlei Bedingungen über seine Qualität unterworfen ist; wie er auch sei, die aus ihm mit unserer Gruppe abgeleiteten Strukturen werden stets enantiomorphen Charakter besitzen (vgl. auch die Beispiele in § 9).

2. Wir betrachten zweitens eine Struktur, bei der der enantiomorphe Charakter nur auf der Qualität des Atomkomplexes beruht.

Wir bleiben bei der Struktur derselben Krystallklasse und fassen eine Gruppe ins Auge, deren Axen dieselbe Verteilung im Raum haben, wie bei der vorhergehenden; der Unterschied ist nur der, daß jetzt alle Axen vierzählige Drehungsaxen sein sollen. Den Fundamentalbereich φ können wir jetzt so wählen, wie wir es oben in § 5 zuerst getan haben, nämlich von gleicher Höhe mit Φ , während seine Grundfläche den vierten Teil der Grundfläche von Φ ausmacht. Aus ihm entstehen dann (Fig. 12) durch Drehung um die Axe s die Bereiche $\varphi_\alpha, \varphi_\beta, \varphi_\gamma$, deren Grundflächen aber jetzt in die Flächen α, β, γ hineinfallen. Aus einem beliebig in φ angenommenen Punkt m entstehen analog die Punkte $m_\alpha, m_\beta, m_\gamma$, und man sieht unmittelbar, daß, wie auch der Punkt m in φ gewählt werde, die Ebene, die $m, m_\alpha, m_\beta, m_\gamma$ enthält, eine Symmetrieebene des ganzen Punktsystems ist. Die Anordnung der Bausteine besitzt also jetzt für

alle Lagen des Ausgangsatoms m eine Symmetrieebene bzw. eine Übersymmetrie.

Der enantiomorphe Charakter kann also der Struktur in diesem Fall nur so verliehen werden, daß wir die Form der Bausteine geeignet wählen; am einfachsten so, daß wir ihnen selbst einen enantiomorphen Charakter, also eine linke oder rechte Form beilegen. Die Struktur, die durch Einsetzen derartiger Atome für die Punkte m entsteht, ist dann offenbar selbst enantiomorph. Allgemeiner ist klar, daß dies auch dann eintreten wird, wenn wir die Formen der Atome so einrichten, daß die mit ihnen gebildete Struktur die Eigenschaft verliert, sich selbst spiegelbildlich gleich zu sein.

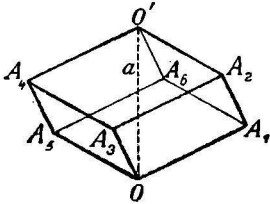
Der enantiomorphe Charakter der Struktur beruht also in diesem Fall in keiner Weise auf der Anordnung; er gründet sich ausschließlich auf die Form bzw. Qualität der Bausteine.

3. Endlich soll noch eine dritte, von den beiden vorstehenden wesentlich verschiedene Strukturart erörtert werden. Die Krystallklasse, der diese Gruppe entspricht, ist die hemimorphe Tetartoëdrie des trigonalen Systems, deren Symmetrie also in einer dreizähligen Axe besteht.

Die zu ihr gehörigen Gruppen besitzen daher ebenfalls lauter parallele dreizählige Axen; bei den hier zu erörternden Strukturen sind es sowohl Drehungsaxen, wie auch linke und rechte Schraubenaxen und zwar Schraubenaxen derselben Schiebungs Komponente.

Wir fassen zunächst wieder den Fundamentalbereich \mathcal{O} des zugehörigen Raumgitters ins Auge. Er ist ein reguläres Rhomboëder, dessen Hauptdiagonale der Axenrichtung parallel ist, und die wir direkt in eine Drehungsaxe hineinlegen wollen.

Fig. 14.



Ist OO' diese Diagonale (Fig. 14), so bilden die Endpunkte der von O ausgehenden Kanten OA_1 , OA_3 , OA_5 und ebenso die Endpunkte der von O' ausgehenden Kanten $O'A_2$, $O'A_4$, $O'A_6$ je ein gleichseitiges Dreieck $A_1A_3A_5$ und $A_2A_4A_6$ in der Weise, daß die Ebenen ε und ε' dieser Dreiecke die Diagonale OO' in drei gleiche Teile teilen. Die

Länge von OO' stellt die in der Gruppe notwendig vorhandene, den Axen parallele Deckschiebung τ dar, während die Schiebungscomponenten der Schraubenaxen — in Übereinstimmung mit Satz 3 von § 2 — die Längen $\frac{\tau}{3}$ und $-\frac{\tau}{3}$ besitzen¹⁾.

Um eine zu unserer Gruppe gehörige Struktur zu erhalten, knüpfen wir an den Fundamentalbereich φ der Gruppe an. Er beträgt den dritten

1) d. h. also $\frac{\tau}{3}$ in umgekehrter Richtung.

Teil von Φ ; drei Ebenen, die sich in OO' schneiden und überdies durch die Punkte A_1, A_3, A_5 gehen, zerlegen Φ in drei solche Bereiche φ . Wird jetzt in einem dieser Bereiche ein Punkt m beliebig angenommen, und sind n und p die analogen Punkte der beiden anderen Bereiche, die also aus m durch Drehung um a entstehen, so ist m, n, p die in Φ vorhandene Punktgruppe, und wir haben nur noch diese Punktgruppe m, n, p allen Deckschiebungen der Gruppe zu unterwerfen, um zu der mit m als Ausgangsatom gebildeten Struktur zu gelangen. Es ist klar, daß OA_1, OA_3, OA_5 sowie auch OA_2, OA_4, OA_6 solche Deckschiebungen sind.

Man wird vielleicht überrascht sein, daß eine auf diese Weise gebildete Struktur enantiomorphen Charakter besitzen soll; zumal wenn hinzugefügt wird, daß dieser Charakter bereits der Anordnung der Punkte eigen ist, also auch bei punktueller Atomqualität vorhanden ist. Es ist aber in der Tat so. Um dies nachzuweisen, ziehen wir auch die in der Gruppe vorhandenen Schraubenachsen und ihre Verteilung durch den Raum in Betracht. Seien b und c diese Axen, und seien a die Drehungsachsen. Von den Drehungsachsen geht durch jede Ecke unseres Rhomboëders Φ je eine; jede zu den Axen senkrechte Ebene ε schneidet also die Drehungsachsen in einem gleichseitigen Dreiecksnetz, während die Axen b und c abwechselnd die Mitten der Dreiecke dieses Netzes durchdringen, wie es Fig. 15 erkennen läßt¹⁾.

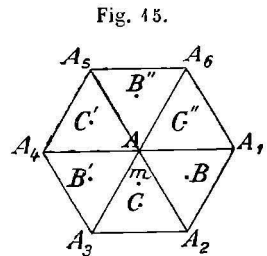


Fig. 15.

Wir wollen nun die Struktur so entstehen lassen, daß wir den Ausgangspunkt m in eine zu den Axen senkrechte und durch O gehende Ebene legen (Fig. 16)²⁾; ferner bezeichnen wir wieder die aus ihm durch Drehung um a hervorgehenden Punkte durch n und p . Die Deckschiebung von der Größe OA_1 bringt dann eine analoge Gruppe m', n', p' in die Umgebung des Punktes A_1 , und ebenso bringt die Deckschiebung von der Größe OA_2 eine analoge Gruppe m'', n'', p'' in die Umgebung des Punktes A_2 . Man überzeugt sich dann an der Hand unserer Figur leicht, daß die drei Punkte m, p', n'' als Punkte einer die Axe b umgebenden Schraubenlinie aufgefaßt werden können; denn sie haben von der Axe b den

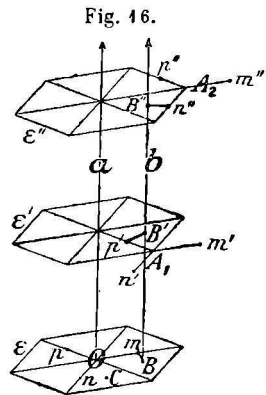


Fig. 16.

1) Der in der Figur enthaltene Punkt m kommt hier noch nicht in Betracht. A ist Schnitt mit der Axe OO' .

2) Die Fig. 16 ist der Deutlichkeit halber mit anderen Längenverhältnissen gezeichnet, wie Fig. 14.

gleichen Abstand und es bilden die zugehörigen Abstände je einen Winkel von 120° miteinander. Das analoge ergibt sich in bezug auf eine durch den Punkt C gehende Axe c . Ferner erkennt man auch, daß die eine Schraubenlinie, nämlich die um b rechtsgewunden, die andere dagegen linksgewunden ist, und daß sie dieselbe Schiebungskomponente $\frac{\tau}{3}$ besitzen.

Die schraubenartigen Anordnungen um die Axen b und c unterscheiden sich aber auch noch in anderer Hinsicht. Sie haben nämlich im allgemeinen verschiedenen Radius; und zwar immer dann, wenn die Abstände des Punktes m von den Axen b und c verschieden sind, wie es in Figur 15 der Fall ist, in der mB und mC diese Abstände darstellen. Unsere Struktur ist also in der Weise auf zweifache Art schraubenförmig angeordnet, daß die Schraubenlinien entgegengesetzten Windungssinn und außerdem verschiedenen Radius besitzen.

Bilden wir nun eine zweite Struktur mit einem Atom μ als Ausgangsatom, das zu a dieselbe Lage hat wie m , dagegen zu b und c die Lage wie m zu c und b , so wird die Anordnung der mit μ gebildeten Struktur enantiomorph zu der mit m gebildeten sein. Denn den Punkten m , die auf einer um b laufenden Schraubenlinie liegen, entsprechen Punkte μ , die in gleicher Weise auf der um c laufenden Schraubenlinie von gleichem Radius und umgekehrtem Windungssinn liegen, und ebenso umgekehrt. Damit ist aber die enantiomorphe Anordnung der beiden Strukturen dargetan.

Der hier zutage tretende enantiomorphe Charakter hat eine besondere Eigenschaft, die nur dieser Gattung zukommt. Seine Stärke hängt offenbar von der Verschiedenheit der Radien der rechten und linken Schraubenlinien, d. h. von den Werten mB und mC ab¹⁾. Er kann also durch Wahl dieser Werte stärker und schwächer gemacht werden²⁾.

Der Vollständigkeit halber soll auch hier noch in aller Form gezeigt werden, daß der enantiomorphe Charakter bei allgemeiner Lage von m in der Tat der Anordnung zukommt, also auch bei punktueller Qualität von m vorhanden ist. Wie bei der Erörterung des ersten Beispiels gezeigt wurde, haben wir dazu zu prüfen, ob es vielleicht Spiegelungen oder Inversionen gibt, die sowohl das Atom m , wie auch die Axenscharen in sich überführen. Bei allgemeiner Lage von m können an sich nur Spiegelungen an Ebenen senkrecht zu den Axen in Frage kommen. Aber dies ist wiederum tatsächlich ausgeschlossen. Eine solche Spiegelung müßte nämlich nicht nur die Axe b , sondern auch die um b sich windende Schraubenanordnung in sich überführen; tatsächlich führt sie aber eine jede Schraubenanordnung in eine gleiche von umgekehrtem Windungssinn über (§ 4, 6), und

1) Für $mB = mC$ verliert die Anordnung den enantiomorphen Charakter.

2) Auch im Beispiel 1. wird die Stärke der Enantiomorphie von den Radien der Schraubenlinien abhängen, aber in anderer Weise, denn diese sind dort alle einander gleich.

dies widerspricht wiederum dem, daß die Schraubenanordnung um b in sich selbst übergehen soll.

Das allgemeine Resultat, zu dem wir so gelangt sind, läßt sich folgendermaßen aussprechen: Wir haben drei Gattungen von enantiomorphen Gruppen kennen gelernt — und überzeugen uns auch sofort, daß es andere nicht geben kann — nämlich die folgenden:

1. solche, bei denen die n -zähligen Axen sämtlich Drehungsaxen sind;
2. solche, bei denen diese Axen nur linke oder nur rechte Schraubenaxen mit derselben Gleitungs Komponente sind; und
3. solche, bei denen unter diesen Axen sowohl linke, als auch rechte Schraubenaxen auftreten¹⁾.

Bei den Gruppen erster Art (Beispiel 2) lassen sich enantiomorphe Strukturen mit punktuellen Atomen nicht herstellen; die konstituierenden Atome m oder die Atomkomplexe Γ müssen vielmehr selber enantiomorphen Charakter haben, um enantiomorphe Strukturen zu liefern. Einzig und allein die Qualität des Atomkomplexes ist es, was die Enantiomorphie bewirken kann, nicht die Anordnung.

Bei den Gruppen zweiter und dritter Art dagegen (Beispiel 4 und 3) ergeben sich, wie beschaffen auch das konstituierende Atom oder der Atomkomplex sein mag, — von speziellen Lagen des Atoms oder Atomkomplexes abgesehen — stets enantiomorphe Strukturen. Der enantiomorphe Charakter beruht hier durchaus auf der Anordnung der Bausteine und ist von der Atomqualität durchaus unabhängig.

Im kubischen System sind übrigens sämtliche Gruppen, die nur Axensymmetrie enthalten, von der dritten Gattung. Jede Schar ihrer dreizähligen Axen bildet nämlich für sich stets die im dritten Beispiel behandelte Gruppe. In den anderen Krystalssystemen gibt es sowohl Gruppen der ersten, der zweiten, wie auch der dritten Gattung.

§ 8. Übersymmetrien.

Wie in § 6 erwähnt wurde, kann eine Struktur bei besonderer Lage oder Qualität des Ausgangsatoms oder Atomkomplexes eine Übersymmetrie erwerben. Das Auftreten einer nicht gewollten Übersymmetrie ist offenbar von besonderer Wichtigkeit und soll deshalb eingehender erörtert werden.

Gemäß § 6 tritt die Übersymmetrie immer dann ein, wenn die mit der Gruppe G gebildete Struktur außer den Deckoperationen, die die Fundamentalbereiche φ ineinander überführen, auch noch eine solche Deckoperation (Spiegelung, Inversion usw.) zuläßt, die das Atom m bzw. den

1) Für $n = 2$ lassen sich linke und rechte Schraubenaxen nicht unterscheiden; in diesem Fall haben in bezug auf die obigen Betrachtungen alle Axen den Charakter der Drehungsaxen.

Bereich φ , in dem es enthalten ist, in sich überführt. Es ist klar, daß dann auch das Atom m oder der Atomkomplex I' die dieser Deckoperation entsprechende Symmetrie besitzt; aus diesem Grunde führen wir unsere Untersuchung zweckmäßig so durch, daß wir zunächst die Atomqualität von m punktuell annehmen.

Es mag genügen, die Frage, bei welchen Lagen von m solche Übersymmetrien auftreten können, für ein einfacheres Beispiel zu behandeln; wir wählen dazu das dritte Beispiel von § 4.

Die in ihm erörterte Gruppe (Fig. 9a) entspricht der Tetartoëdrie des kubischen Systems. Soll nun eine mit ihr gebildete Struktur bei besonderer Lage von m eine Übersymmetrie erwerben, so kann dies, wie unmittelbar einleuchtet, nur so geschehen, daß der Symmetriecharakter der Struktur in den einer höheren Klasse des kubischen Systems übergeht. Andererseits muß die Deckoperation, in der die Übersymmetrie zum Ausdruck kommt, das Atom m in sich überführen; sie kann also weder eine Schraubung, noch eine Gleitspiegelung sein. Die Übersymmetrie kann mithin nur in einem Symmetriezentrum, einer zu den Seitenflächen oder Diagonalebene des Oktanten W von Fig. 9a parallelen Symmetrieebene, oder endlich in einer zu den dreizähligen Axen senkrechten Nebenaxe bestehen. Andererseits muß die fragliche Deckoperation gemäß § 7 notwendig auch noch das Axensystem unserer Gruppe in sich überführen; und damit ist der Weg, den unsere Untersuchung einzuschlagen hat, klargelegt. Offenbar haben wir zu prüfen, ob unsere Struktur bei besonderer Lage von m eine der ebengenannten Symmetrieeigenschaften so zuläßt, daß durch sie sowohl das Atom m , wie auch das Axensystem der Gruppe in sich übergeht. Dies soll im folgenden geschehen.

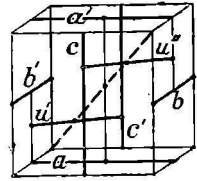
1. Ein Symmetriezentrum J ist möglich; es kann sowohl in eine Ecke, wie in die Mitte des Würfels W fallen. In der Tat liegen alle Axen zu jedem dieser beiden Punkte zentrisch symmetrisch. Das Atom m muß mit dem Symmetriezentrum J zusammenfallen, um durch Inversion gegen J in sich überzugehen; es muß also ebenfalls zentrisch symmetrisch sein. Die mit einem solchen Atom m gebildete Struktur entspricht dann bereits der pentagonalen Hemiëdrie des kubischen Systems. Will man also das Atom m in eine der beiden genannten Stellen legen, und soll die Struktur trotzdem den Symmetriecharakter der Tetartoëdrie bewahren, so muß m ohne Symmetriezentrum angenommen werden, insbesondere also nicht punktuell. Dies ist die praktische Folgerung, die aus dieser Untersuchung zu ziehen ist.

2. Eine zu einer Seitenfläche von W parallele Symmetrieebene ist nicht vorhanden, wie die Verteilung der dreizähligen Axen von Fig. 10 unmittelbar erkennen läßt. Übersymmetrien, die in einer solchen Ebene zum Ausdruck kommen, treten also für keine Lage von m auf.

3. Ebensovienig besitzt das Axensystem eine Diagonalebene von W als Symmetrieebene; die zweizähligen Axen von Fig. 9a liegen zu einer solchen Ebene nicht spiegelbildlich gleich.

4. Eine zweizählige Nebenaxe, die unsere Struktur in sich überführt, kann sich einstellen. Die beiden in Fig. 17 enthaltenen, auf der dreizähligen Diagonale senkrechten Geraden u' und u'' sind mögliche Lagen einer solchen Nebenaxe. In der Tat geht durch Umwendung um u' die dreizählige Diagonale, wie auch die Axe c' in sich über, während a und b' sich gegenseitig vertauschen. Fällt also das Atom m in die Axe u' oder u'' , und ist diese Axe zugleich eine zweizählige Symmetriearche des Atoms, so entspricht die Struktur nicht mehr der Tetartoëdrie, sondern bereits der enantiomorphen Hemiëdrie. Wir ziehen daraus wieder die praktische Folgerung, daß, wenn die Struktur bei einer derartigen Lage von m den Symmetriecharakter der Tetartoëdrie bewahren soll, das Atom m nicht die Gerade u' als zweizählige Axe besitzen darf.

Fig. 17.



Damit ist die Erörterung dieses Beispiels erledigt. Um das allgemeine Resultat, zu dem sie führt, auszusprechen, bemerken wir zuvor, daß alles, was hier für m abgeleitet wurde, naturgemäß in gleicher Weise für den in φ enthaltenen Atomkomplex I' zutrifft. Wir können also sagen:

1. Gibt es eine Lage des Ausgangsatoms m , die an sich eine Übersymmetrie bewirken kann, so tritt sie doch nur dann ein, wenn dem Atom m oder aber dem in φ vorhandenen Atomkomplex I' eine gewisse notwendige Symmetrieeigenschaft zukommt.

2. Soll also die mit diesem Atom oder Atomkomplex gebildete Struktur die bezügliche Übersymmetrie nicht besitzen, so muß sie auch dem Atom oder Atomkomplex fehlen, mit dem die Struktur gebildet wurde.

3. Bei allen anderen Lagen darf das Atom m bzw. der Atomkomplex I' als punktuell betrachtet werden.

4. Welche Lagen und welche Symmetrieelemente in jedem einzelnen Fall in Frage kommen, ist stets Gegenstand besonderer Untersuchung.

§ 9. Beispiele.

1. Der Pyrit. Für den Pyrit hat W. L. Bragg eine Struktur angegeben, die ein erstes Beispiel dazu bildete, daß die dreizähligen Drehungsachsen windschief zueinander liegen können¹⁾. Sie gehört derjenigen Hemiëdrie des kubischen Systems an, die außer zweizähligen und dreizähligen Axen

1) Proceedings of the Royal soc. of London 1914, 89, 476.

noch ein Symmetriezentrum und daher auch drei zu den zweizähligen Axen senkrechte Symmetrieebenen enthält.

Die Axen der zugehörigen Gruppe können daher gleichfalls nur zweizählig und dreizählig sein. Ihre Verteilung durch den Raum ist genau die, die wir im Beispiel 3 von § 4 behandelt und in den Fig. 9a und 10 dargestellt haben. Die zweizähligen Axen sind also sämtlich Schraubenaxen, die auf den Seitenflächen der Würfeloctanten W verlaufen (Fig. 9a). Die dreizähligen Axen sind teils Drehungsaxen, teils Schraubenaxen; die Lage der Drehungsaxen haben wir bereits in Fig. 10 dargestellt. Keine zwei dreizähligen Axen schneiden also einander. Die dreizähligen Axen einer jeden Richtung bilden je eine Gruppe, wie wir sie in § 7,3 behandelt haben.

Wir fragen noch nach der Lage der Symmetriezentren und Symmetrieebenen. Jede Mitte eines der acht Oktanten W ist offenbar ein Symmetriezentrum¹⁾. Reine Symmetrieebenen kommen dagegen der Struktur nicht zu, wohl aber verallgemeinerte Symmetrieebenen, also Ebenen gleitender Symmetrie; gemäß dem in § 2, 5 enthaltenen Satz folgt aus der Existenz der Symmetriezentren, daß solche Ebenen senkrecht zu jeder der zweizähligen Axen notwendig vorhanden sind.

Wir wollen nun noch die Struktur auf Grund der Resultate der allgemeinen mathematischen Theorie ableiten. Gruppen unserer Kristallklasse, die die in Fig. 10 gezeichnete Verteilung der dreizähligen Axen besitzen, gibt es nur zwei; die eine von ihnen ist mit einem gewöhnlichen kubischen Gitter aufgebaut, die andere mit einem zentrierten²⁾. Aber nur die erste (\mathfrak{X}_h^6) ist, wie wir sehen werden, tauglich. Wir gelangen zu ihr auf demselben Weg; auf dem im ersten Teil die Struktur des Diamants abgeleitet wurde. Wie Bragg ermittelte, muß jeder Raumgitterwürfel 4 *Fe*-Atome und 8 *S*-Atome enthalten; anders ausgedrückt, vier gleichwertige Atomkomplexe Γ , so daß jeder Atomkomplex aus 1 *Fe*-Atom und 2 *S*-Atomen besteht. Ist nun das Raumgitter der Gruppe zunächst kubisch, so enthält der Raumgitterwürfel \mathcal{O} bei einer Struktur der kubischen Hemiëdrie vierundzwanzig gleichwertige Punkte oder Atomkomplexe allgemeiner Lage. Sollen sich diese auf vier reduzieren, so müssen je sechs zusammenfallen; und das tun sie dann und nur dann, wenn der Schwerpunkt des Atomkomplexes in einen solchen Punkt einer dreizähligen Axe fällt, der zugleich Sitz eines Symmetriezentrums ist. Bei der Gruppe mit zentriertem Gitter müßte dagegen der Atomkomplex zwölfmal zählen können; Stellen, in denen er zwölfmal zählt, sind aber für diese Gruppe (\mathfrak{X}_h^7) nicht vorhanden. Damit

1) Man kann auch alle Ecken der Oktanten als die Symmetriezentren wählen. Beide Punktarten (Mitte und Ecken) haben gleiche Lage zu den Axen und sind daher an sich nicht zu unterscheiden. Bragg betrachtet die Ecken seiner Figuren als die Symmetriezentren.

2) Es sind die Gruppen \mathfrak{X}_h^6 und \mathfrak{X}_h^7 der Kristallstruktur, S. 539.

ist die Struktur eindeutig bestimmt. Die gesamte Struktur ergibt sich nunmehr so, daß wir einen Atomkomplex I in irgend einen der Oktanten W einsetzen und aus ihm als Ausgangsbaustein die übrigen mittels der Deckoperationen unserer Gruppe ableiten. Dabei fällt jedoch nur in vier der acht Oktanten W ein solcher Atomkomplex. Wird nämlich der Ausgangskomplex in die Mitte M von Fig. 9a gelegt, und unterwerfen wir ihn nunmehr den Schraubungen um die auf den Flächen von W enthaltenen zweizähligen Axen, so gelangt ein neuer Atomkomplex nur in diejenigen Oktanten des in Fig. 9 dargestellten Würfels Φ , die mit dem Oktanten von Fig. 9a je eine Kante gemein haben. Es ist leicht ersichtlich, daß die Schwerpunkte aller so in den Würfeln Φ enthaltenen Atomkomplexe auch als ein flächenzentriertes Gitter aufgefaßt werden können, wie es bei Bragg der Fall ist.

Die notwendige Symmetrie des Atomkomplexes I' besteht demgemäß in einer dreizähligen Axe und einem Symmetriezentrum; es fällt also das Fe -Atom in den Punkt M von Fig. 9a und die beiden S -Atome in gleichem Abstand von M in Punkte der dreizähligen Axe. Dies ist genau die von Bragg angegebene Anordnung der Atome. Die S -Atome besitzen also eine dreizählige Axe und das Fe -Atom außerdem ein Symmetriezentrum; und dieses Zentrum ist zugleich Symmetriezentrum der gesamten Struktur, so daß die beiden S -Atome spiegelbildlich gleich sein müssen.

Man würde nun noch zu untersuchen haben, ob etwa die Struktur bei punktueller Qualität der Atome eine Übersymmetrie erwerben kann. Diese Frage ist zu verneinen. Es erübrigt sich aber, näher auf sie einzugehen, weil der von Bragg aufgestellten Struktur an und für sich schon eine Übersymmetrie zukommen dürfte. Nach Mitteilungen von Groth verhält sich nämlich der Pyrit teils thermoelektrisch positiv, teils negativ und ist deshalb richtiger der kubischen Tetartoëdrie zuzurechnen, und es darf deshalb die ihm entsprechende Struktur keine Symmetriezentren besitzen. Die Struktur ist vielmehr mit einer Gruppe der kubischen Tetartoëdrie aufzubauen. Man kann für diese Gruppen die nämliche Betrachtung anstellen wie oben und gelangt zu dem Resultat, daß es wiederum nur eine Gruppe ist, die sich für die Herstellung seiner Struktur eignet¹⁾. Sie besitzt dieselbe Axenverteilung wie die vorstehende; auch entsteht die Struktur, wie die vorstehende, wiederum so, daß wir die drei Atome Fe und die 6 Atome S in Punkte der dreizähligen Axe von Fig. 9a legen; dies könnten aber jetzt an sich irgendwelche Punkte dieser Axe sein. Wird aber jetzt der Atomkomplex I' so eingesetzt wie früher, nämlich das Fe -Atom in den Punkt M und die S -Atome in gleichem Abstand von M , so liefert

1) Es ist die Gruppe \mathfrak{T}_4 der Krystalstruktur, S. 536; Sohnckes reguläres abwechselndes Zweipunktschraubensystem, a. a. O. S. 158.

diese Gruppierung dem obigen gemäß nur dann eine Struktur der Tetartoëdrie, wenn dieser Atomkomplex ein Symmetriezentrum nicht besitzt. Z. B. würde die Struktur selbst bei punktueller Annahme der Atome auch dann immer ohne Symmetriezentren sein, wenn man das Fe -Atom in den Punkt M setzt, aber die beiden S -Atome nicht mehr in gleichem Abstand vom Fe -Atom¹⁾. Die Möglichkeit, das Auftreten der Symmetriezentren durch geeignete Lage der Atome auf der dreizähligen Axe zu vermeiden, ist, wie man sieht, an sich eine sehr mannigfache.

2. Quarz und Zinnober. Die Struktur des Quarzes (SiO_2) ist bereits von Herrn W. Bragg kurz erörtert worden²⁾; er hat für sie ein hexagonales Raumgitter zugrunde gelegt, was ja auch den allgemeinen krystallographischen Tatsachen entspricht.

Beide Krystalle gehören der enantiomorphen Hemiëdrie des trigonalen Systems an; sie haben dreizählige Hauptaxen und zweizählige Nebenaxen. Wegen ihrer Enantiomorphie liegt es nahe, ihre dreizähligen Axen als Schraubenaxen anzunehmen. Solcher Gruppen gibt es noch zwei wesentlich verschiedene Typen. Dem einen Typus liegt ein hexagonales Raumgitter zugrunde, dem anderen ein rhomboëdrisches. Ich erwähnte soeben, daß eine Gruppe des ersten Typus dem Quarz entsprechen dürfte; ebenso wird man es an der Hand der krystallographischen Tatsachen als wahrscheinlich erachten müssen, daß für den Zinnober (HgS) eine Gruppe des zweiten Typus, nämlich eine Gruppe mit rhomboëdrischem Gitter in Frage kommt.

Wir erörtern zunächst die Struktur des Quarzes. Es gibt noch zwei verschiedene Gruppen, die für ihn verwendet werden können. Bei beiden sind die Hauptaxen sämtlich Schraubenaxen vom gleichen Windungssinn und der Schiebungskomponente $\frac{1}{3}\tau$, und es kann wieder Fig. 8 das gleichseitige Dreiecksnetz darstellen, in dem diese Axen von einer zu ihnen senkrechten Ebene ε geschnitten werden. Ferner sind bei beiden Gruppen die zweizähligen Nebenaxen so durch den Raum verteilt, wie wir es bei dem Beispiel 2 von § 4 erörtert haben; die sie enthaltenden Ebenen folgen im Abstand $\frac{1}{3}\tau$ aufeinander, und jede solche Ebene enthält nur Axen einer und derselben Richtung, wie es Fig. 8a erkennen läßt.

Der Unterschied der beiden Gruppen ist der folgende: Bei der einen fallen die drei Richtungen der Nebenaxen u in die Seiten der Netzdreiecke

1) Tatsächlich muß sie natürlich den Braggschen Beobachtungen angepaßt werden. Immerhin schien mir der obige allgemeine Hinweis zweckmäßig zu sein.

Man kann die Struktur auch mittels des Bereiches φ konstruieren. Für die Hemiëdrie ist φ gleich dem 24. Teil des Würfels Φ , also gleich einem Drittel eines Oktanten \mathcal{W} ; zwei Ebenen, die durch die Diagonale von \mathcal{W} gehen, und einen Winkel von 120° einschließen, schneiden ihn aus. Für die Tetartoëdrie besteht φ aus zwei solchen Teilen, und zwar solchen, die zwei aneinandergrenzenden Oktanten \mathcal{W} angehören, deren dreizählige Axen also windschief zueinander liegen.

2) Proc. of the Roy. Soc. of London 1914, 89, 578.

von Fig. 8, bei der anderen in die Höhen der Dreiecke. Die erste Gruppe stimmt also mit derjenigen überein, deren Axenverteilung wir oben in § 4 kurz beschrieben haben. Um uns ein Bild der zugehörigen Strukturen zu verschaffen, ist es das einfachste, an die Fig. 16 anzuknüpfen und in ihr nur die drei Punkte m , p' , n'' ins Auge zu fassen, die die dreizählige Schraubenaxe b umwinden; sie bilden die Ausgangselemente der zu konstruierenden Struktur. Wir haben dann nur noch das Atom m in der Ebene ε durch irgendeine Gruppe zweier gleichwertigen Atome m_1 und m_2 zu ersetzen, die symmetrisch zu einer durch O gehenden Nebenaxe u liegen und gleichen Abstand von der Axe b haben, also durch Umwendung um u ineinander übergehen. Bei allgemeiner Lage wird also das eine von ihnen über, das andere unter der Ebene ε liegen, die die Nebenaxe u enthält, und zwar so, daß ihre beiden Projektionen auf ε nicht identisch sind. Das gleiche gilt für die in den Ebenen ε' und ε'' enthaltenen Atome p' und n'' der Fig. 16 usw. Auf einen der Axe b entsprechenden vollen Schraubengang entfallen daher jetzt sechs für die Gruppe gleichwertige Atompunkte oder Atomkomplexe; sie bilden zusammen die gesamten in dem Fundamentalbereich \mathcal{O} des zugehörigen Raumgitters vorhandenen Atompunkte. Alles dies gilt gemeinsam sowohl für die Gruppe, bei der die Axe u in eine Dreiecksseite fällt, wie auch für die, bei der u in eine Dreieckshöhe fällt¹⁾.

Wir prüfen nun wieder die Frage nach der eventuellen Übersymmetrie. Gemäß der allgemeinen in § 7 enthaltenen Erörterung wird die Struktur ihren enantiomorphen Charakter bei allgemeiner Lage des Ausgangspunktes immer bewahren, unabhängig von der Atomqualität; sie ruht ja nur auf der Anordnung. Die Qualität der Atome oder Atomkomplexe könnte sogar punktuell sein. Praktisch bedeutet dies wiederum, daß der im Fundamentalbereich φ enthaltene Atomkomplex bei allgemeiner Lage keinerlei Qualitätsbeschränkungen unterworfen ist.

Zweitens haben wir zu prüfen, bei welcher besonderen Lage des Ausgangsatoms m oder des Ausgangskomplexes I' etwa Übersymmetrien eintreten könnten; insbesondere für welche Lagen etwa der enantiomorphen Charakter verloren gehen könnte²⁾. Wir wollen dies sofort so erörtern, daß unsere Resultate auch für die Struktur des Zinnobers ihre allgemeine Geltung

1) Es sind die Gruppen \mathfrak{D}_3^2 (bzw. \mathfrak{D}_3^3) und \mathfrak{D}_3^3 (bzw. \mathfrak{D}_3^2) der Krystalstruktur, S. 474; Sohnckes zusammengesetztes und abwechselndes Dreipunktschraubensystem, a. a. O. S. 428 u. 433.

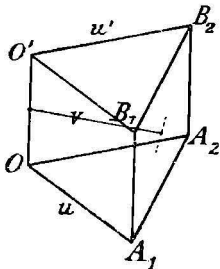
2) Die obigen Erörterungen können naturgemäß nur theoretisches Interesse beanspruchen, da mangels der nötigen Beobachtungen über die Lage der Atompunkte wenig ausgesagt werden kann. Sie sollen auch nur dem Zweck dienen, an einem Beispiel ausführlich zu zeigen, was für die Lage und Qualität der Atome in jedem einzelnen Fall von Wichtigkeit und zu beachten ist.

behalten. Die Übersymmetrie könnte wieder nur die einer höheren Klasse des trigonalen oder hexagonalen Systems sein; also ein Symmetriezentrum, eine zu den Hauptaxen senkrechte oder ihnen parallele Symmetrieebene, oder endlich eine neue, von den bereits vorhandenen verschiedene Nebenaxe. Ferner muß die zugehörige Deckoperation, wie stets, das Atom m , den Bereich φ , sowie die Axenscharen in sich überführen.

Zunächst erkennt man leicht, daß Übersymmetrien, die in der Existenz einer Symmetrieebene oder eines Symmetriezentrums bestehen, niemals auftreten können, wenigstens so lange wir es mit eigentlichen Schraubenanordnungen zu tun haben¹⁾. Alle Hauptaxen sind ja Schraubenaxen von gleichem Windungssinn; andererseits führt jede Spiegelung und jede Inversion eine Schraubenlinie in eine Schraubenlinie von entgegengesetztem Windungssinn über, und damit ist die ebengenannte Behauptung erwiesen.

Dagegen kann eine neue Nebenaxe als Übersymmetrie tatsächlich auftreten. Dies erkennt man am einfachsten, indem man den Fundamentalbereich φ der Struktur ins Auge faßt. Die rhombische Säule, deren Grundfläche der Rhombus $ABCD$ von Fig. 8a ist, bildet den Fundamentalbereich Φ des zugehörigen Raumgitters. Von ihr stellt φ den sechsten Teil dar; wir können daher φ als eine Säule von der Höhe $\frac{1}{3}\tau$ annehmen, deren Grundfläche gleich der halben Grundfläche von Φ ist. Insbesondere können wir (Fig. 18)²⁾ als diese Grundfläche das gleichseitige Dreieck OA_1A_2 so wählen, daß die Seite OA_1 mit einer Nebenaxe u zusammenfällt, und daß auch die Kante $O'B_2$ eine Nebenaxe u' ist³⁾. Der

Fig. 18.



so bestimmte Bereich φ geht durch Umwendung um die in seiner Mittelebene enthaltene Gerade v in sich über. Die Existenz einer solchen Nebenaxe v bedingt dann weiter die Existenz von sechs Scharen zweizähliger Axen verschiedener Richtung; damit werden zugleich die Hauptaxen sechszählig und zwar sechszählige Schraubenaxen, und die Struktur nimmt die Symmetrie der enantiomorphen Hemiëdrie an. Man erkennt auch direkt, daß die Nebenaxen, die die Hauptaxe OO' treffen, längs ihr sechszählig schraubenartig aufeinander folgen.

1) Dies ist nur hinfällig, wenn das Atom m in eine Axe a hineinfällt. Dann arten sowohl die Schrauben um a , wie auch die um b und c aus; zugleich kann nur an einem solchen Fall ein Ausarten eintreten. Davon wird naturgemäß abgesehen. Die Enantiomorphie könnte dann nur durch enantiomorphe Qualität von m bewirkt werden; vgl. § 7.

2) Die Figur ist in vergrößertem Maßstab gezeichnet.

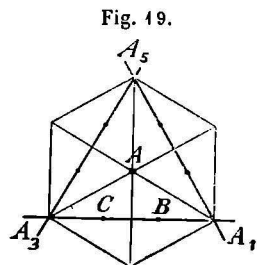
3) Man erhält diesen Bereich φ , wenn man in Figur 8a die Punkte A'' und A''' als die Punkte O und O' von Figur 18 wählt.

Die praktische Folgerung, die hier zu ziehen ist, ist also wieder die, daß, wenn die Struktur ihren Symmetriecharakter bewahren soll, der in φ enthaltene Atomkomplex Γ die Axe v nicht als zweizählige Nebenaxe besitzen darf.

Wir erörtern auf Grund dieses Resultats endlich noch die Atomlagen, und zwar ist jede Atomgattung einzeln zu betrachten. Wie Bragg ermittelt hat, fallen in den Fundamentalbereich Φ des hexagonalen Raumgitters drei Si - und sechs O -Atome. Bei allgemeiner Lage müssen es von jeder Gattung gleichwertiger Punkte sechs sein; es müssen daher die Si -Atome so liegen, daß jeder doppelt zu zählen ist. Es muß daher jedes Si -Atom in eine zweizählige Axe u fallen; an sich kann dies noch ein beliebiger Punkt dieser Axe sein. Die notwendige Symmetrie des Si -Atoms besteht daher in einer zweizähligen Symmetrieaxe. Für die Lage des O -Atoms tritt dagegen eine Bedingung nicht auf; jeder der sechs Bereiche φ , in die Φ zerfällt, enthält — in allgemeiner Lage — je ein O -Atom. Nur die Lage auf der Axe v kann eine Ausnahme bedingen; falls das O -Atom in die Axe v fällt, und die Axe v als zweizählige Symmetrieaxe besitzt, würde nämlich die Gesamtheit der O -Atome bereits hemiëdrischen Charakter haben. Der gesamten Struktur würde er aber doch nur dann zukommen, wenn der ganze in φ enthaltene Atomkomplex die Axe v als zweizählige Axe besitzt; und dies ist, wie man leicht sieht, nur dann der Fall, wenn das Si -Atom in den Punkt O , und damit ein weiteres Si -Atom auch in den Punkt O' fällt.

Gruppen, die für den Zinnober in Frage kommen, also solche mit rhomboëdrischem Gitter, gibt es überhaupt nur eine einzige. Ihre dreizähligen Axen befolgen dasselbe Gesetz wie die Axen des in § 7 behandelten dritten Beispiels. Es gibt also Drehungsaxen (a), linke Schraubenaxen (c) und rechte Schraubenaxen (b). Beide haben die gleichen Schiebungskomponenten $\frac{1}{3}\tau$, aber — im allgemeinen wenigstens — verschiedenen Radius; der enantiomorphe Charakter der Struktur kann also durch den Unterschied der Radien stärker und schwächer gemacht werden (vgl. § 7). Die Lage der Axen bzw. ihren Schnitt mit einer zu ihnen senkrechten Ebene ε zeigt Fig. 15, und in vergrößertem Maßstab die Fig. 19.

Die zweizähligen Nebenaxen haben in diesem Fall eine wohlbestimmte Lage zu dem Netz der Ebene ε . Da nämlich b und c Axen von verschiedenem Windungssinn sind, so muß die Umwendung um u jede dieser Axenscharen in sich überführen; und dies ist nur möglich, wenn die Axen u in die Höhen der gleichseitigen Dreiecke, d. h. also in die Seiten A_1A_3 , A_1A_5 , A_3A_5 fallen. Es gehen insbesondere durch jeden Gitterpunkt der Ebene ε



(da die Axen a Drehungsaxen sind), je drei solcher Nebenaxen, durch die Punkte B und C dagegen nur je eine¹⁾. Das gleiche gilt für die anderen Ebenen, die Nebenaxen enthalten, und zwar folgen diese Ebenen wieder im Abstand $\frac{1}{3}\tau$ aufeinander²⁾. Endlich ist damit auch klar, daß die Nebenaxen, die eine Gerade b oder c treffen, längs dieser Geraden schraubenartig angeordnet sind.

Die Übersicht über die Anordnung der Strukturpunkte erhalten wir auch hier am einfachsten, indem wir an die Fig. 16 anknüpfen, die aber jetzt in ihrer Gesamtheit in Frage kommt, und ebenso wie oben beim Quarz das Ausgangsatom m in gleicher Weise durch eine Gruppe zweier Atome m_1, m_2 ersetzen, von denen das eine über, das andere unter der Ebene ε liegt und sonst den nämlichen Bedingungen folgt. Auf jeden der Axen b und c entsprechenden vollen Schraubengang entfallen auch jetzt je sechs gleichwertige Atompunkte. Die Durchmesser dieser Schraubenlinien sind bei allgemeiner Lage von m auch hier voneinander verschieden; und diese Verschiedenheit wird auch hier bewirken, daß sich der enantiomorphe Charakter der Struktur in derselben Weise stärker und schwächer gestalten läßt, wie es in § 7 erörtert wurde.

Bei allgemeiner Lage des Ausgangsatoms m ist es auch hier die Anordnung, der der enantiomorphe Charakter zukommt; sie bleibt also insbesondere auch bei punktueller Atomqualität bestehen. Praktisch bedeutet dies auch hier, daß der im Fundamentalbereich φ enthaltene Atomkomplex Γ bei allgemeiner Lage keinerlei Qualitätsbeschränkungen unterworfen ist. Der enantiomorphe Charakter der Anordnung kann offenbar nur in dem Fall verloren gehen, wenn die Radien der zu den Axen b und c gehörenden Schraubenlinien einander gleich werden, und dies wird immer dann eintreten, wenn die Projektionen der beiden oben genannten Punkte m_1 und m_2 in der Ebene ε in eine Seite des Dreiecksnetzes der Ebene ε , bzw. in eine Höhe des Dreiecks $A_1 A_3 A_5$ von Fig. 19 fallen. Die Enantiomorphie könnte in einem solchen Fall, in Übereinstimmung mit den Erörterungen von § 7, nur durch enantiomorphen Charakter der Atome oder Atomkomplexe selbst gesichert werden.

Wir fragen ferner wieder, bei welchen besonderen Lagen von m Übersymmetrien auftreten können; und zwar kann es sich auch hier nur um diejenigen handeln, die wir oben bei der Quarzstruktur erörterten.

1. Eine zu den Axen senkrechte Symmetrieebene σ kann sich auch hier nicht einstellen. Sie müßte ja jede Axe b und jede Axe c in sich

1) Man beachte, daß wegen des rhomboëdrischen Raumgitters in der Ebene der Fig. 19 nur die Punkte A_1, A_3, A_5 Gitterpunkte sind, der Punkt A jedoch nicht.

2) Die obige Gruppe ist die Gruppe \mathfrak{D}_3^7 der Krystalstruktur, S. 472; bei Sohncke Zusammengesetztes Rhomboëdersystem, S. 129.

überführen, während sie tatsächlich eine jede Schraubenanordnung in eine solche vom entgegengesetzten Windungssinn übergehen läßt. Eine Ausnahme ist auch hier nur so möglich, daß die Schraubenlinien ausarten, wovon aber naturgemäß wieder abgesehen wird¹⁾.

2. Eine durch a hindurchgehende Symmetrieebene des Axensystems ist an sich zulässig. Wir sehen zunächst wieder, daß eine Symmetrieebene σ , die b oder c in sich überführt, ausgeschlossen ist; sie ist also höchstens so möglich, daß sie die Axen (b) und (c) miteinander vertauscht. Symmetrieebenen dieser Art müssen daher in die Seiten der Dreiecke des Netzes von Fig. 15 oder aber in die Höhen des Dreiecks $A_1 A_3 A_5$ von Fig. 19 fallen. Jede solche Ebene ist aber auch wirklich eine Symmetrieebene nicht nur für das Axensystem, sondern auch für die gesamte Struktur, falls das Atom m irgendwo in ihr angenommen wird. Insbesondere erhalten jetzt die um b und c sich windenden Schraubenlinien auch gleichen Radius und können deshalb in der Tat durch Spiegelung ineinander übergehen.

3. Auch ein Symmetriezentrum J kann sich als mögliche Übersymmetrie einstellen. Es muß die Axen a in sich überführen und die Axen b und c gegenseitig vertauschen; endlich muß es auch die Nebenaxen u einer jeden Richtung in sich überführen. Dem kann verschiedentlich genügt werden, und zwar überblicken wir die möglichen Lagen am besten, wenn wir an die Fig. 14 anknüpfen. Mögliche Lagen eines Symmetriezentrums sind erstens der Punkt O , zweitens die Mitte von OO' und drittens die Mitte einer jeden Kante OA_1 , OA_3 , OA_5 . Daß bei der ersten und zweiten Lage sowohl die Axe a in sich wie auch die Axen b und c ineinander übergehen, ist an der Hand der Fig. 16 unmittelbar ersichtlich; das gleiche erkennt man aber auch leicht für die Nebenaxen. Bei der dritten Lage vertauschen sich die Axen a paarweise, während die Axen b und c wieder ineinander übergehen; ebenso vertauschen sich auch die Nebenaxen derselben Richtung paarweise. Im ersten Fall fällt das Symmetriezentrum J in eine Ebene ε , im zweiten und dritten zwischen zwei benachbarte, und zwar zwischen ε' und ε'' , bzw. zwischen ε und ε' .

4. Eine Übersymmetrie, die in dem Auftreten einer neuen Nebenaxe besteht, ist unmöglich. Die bereits vorhandenen Nebenaxen fallen, wie wir oben sahen, in die Höhen der Dreiecke des gleichseitigen Netzes von Fig. 15. Die neuen Nebenaxen u' müßten daher in die Seiten der Dreiecke fallen. Durch Umwendung um eine solche Axe wird aber b mit c vertauscht und da wir es hier mit einer Umwendung zu tun haben, so müßten die Anordnungen um b und c kongruent sein. Dies ist aber, da sie ver-

1) Vgl. die Anmerkung 1 auf S. 348.

schiedenen Windungssinn haben, nicht der Fall, womit die Behauptung erwiesen ist.

Die praktische Folgerung, die hieraus zu ziehen ist, ist wieder die folgende. Wird das Atom m insbesondere in die unter 2 genannte Ebene σ oder in einen der unter 3 genannten Punkte gelegt, so wird die Struktur nur dann den Symmetriecharakter der vorliegenden Krystallklasse bewahren, wenn dem Atom m bzw. dem Atomkomplex Γ einerseits die Ebene σ , andererseits der bezügliche Punkt J nicht als Symmetrieelement zukommt.
