

## Original-Mitteilungen an die Redaktion.

### Eine Tabelle der regulären Schoenflies'schen Raumgruppen.

Von **Paul Niggli**.

Mit 1 Tabelle.

Vom chemischen Standpunkte ist die Vorstellung, daß bei der Kristallisation die Atome aus ihren Verbänden gerissen werden und in ganz neuer Gruppierung zum Raumgitter zusammentreten, äußerst unwahrscheinlich. Man wird im Gegenteil zur Annahme gezwungen, daß die Kristallbildung gewissermaßen die Fortsetzung der Molekülbildung darstellt<sup>1</sup>, so daß im Kristall noch die aufbauenden „Molekel“arten erkennbar sein können. Der Bau der Gas- und Flüssigkeitsmoleküle wird durch die Strukturformel versinnbildlicht. Hier hat sich unter dem Einfluß von A. WERNER<sup>2</sup> auf anorganischem Gebiet eine neue Auffassung Bahn gebrochen, die die älteren, für die Kristallographie wenig fruchtbaren, Vorstellungen bedeutend modifiziert. Es ist von außerordentlicher Wichtigkeit festzustellen, ob die kristallographisch strukturellen Untersuchungen zu dem gleichen Resultat führen wie die chemischen Überlegungen. Bis jetzt scheint eine derartige Übereinstimmung vorhanden zu sein.

Die neuere Entwicklung der konstitutionellen anorganischen Chemie will ich an einigen Beispielen darlegen.  $\text{CaCO}_3$  schrieb man

früher in Rücksicht auf bestimmte Hauptvalenzen als  $\text{Ca} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C} = \text{O}$ .

Demzufolge sollte einem O-Atom eine ganz singuläre Stellung zukommen. Die neuere Chemie faßt  $\text{CO}_3$  in Übereinstimmung mit der Iontheorie als einen einheitlichen, im idealen Fall trisymmetrisch gedachten, Komplex auf, dem Ca entgegensteht. Das Molekül  $\text{CaCO}_3$  hat man sich gewissermaßen als aus 2 Teilen bestehend vorzustellen, einem Komplex  $\text{CO}_3$  und aus Ca. Beide Teile vermögen sich im gewöhnlichen (Gas oder Lösung)-Molekül (durch einen gemeinsamen kreisenden Elektronenring?)<sup>3</sup> ganz ab-

<sup>1</sup> P. PFEIFFER, Zeitschr. f. anorg. Chemie. **92**. (1915.) p. 376.

<sup>2</sup> A. WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie. 3. Aufl. Braunschweig 1913. — W. KOSSEL, Über Molekülbildung als Frage des Atombaus. Ann. d. Phys. (4.) **49** p. 229. 1916.

<sup>3</sup> Siehe z. B.: E. RUTHERFORD, Phil. Mag. **27**. p. 488. 1914. — N. BOHR, Phil. Mag. **26**. p. 1, 476, 857. 1913. — A. v. D. BROEK, Physik. Zeitschr. **14**. p. 32. 1913. — H. G. MOSELEY, Phil. Mag. **26**. p. 1024. 1913; **27**. p. 703. 1914. — K. FAJANS, Phys. Zeitschr. **16**. p. 456. 1915. — W. KOSSEL, Annalen der Physik. **49**. p. 230. 1916. — M. BORN, Dynamik der Kristallgitter. Leipzig 1915.

zusättigen. Ca und  $\text{CO}_3$  kommen in der Lösung auch für sich getrennt als Ionen vor. Bildet sich nun ein Kristall  $\text{CaCO}_3$ , so wird man in erster Linie erwarten, daß diejenigen Molekelarten zum Kristallgebäude zusammentreten, die auch in der Lösung vorhanden sind, also beispielsweise  $\text{CaCO}_3$ , Ca-Ion,  $\text{CO}_3$ -Ion<sup>1</sup>.

Ob im Kristallgebäude die engere Zugehörigkeit dreier O-Atome zu einem C-Atom immer noch erkennbar ist, ist dann lediglich eine Frage der Dimensionsverhältnisse der Gitterelemente. Sie läßt sich immer dann sofort feststellen, wenn dem Schwerpunkt des Atomkomplexes eine derart ausgezeichnete Lage zukommt, daß er zum Mittelpunkt eines FEDOROW'schen Paralleloeders wird, in dessen Innern nun die Schwerpunkte aller zugehöriger Atome liegen<sup>2</sup>. Liegen Schwerpunkte von Massenteilchen an der Oberfläche des Paralleloeders, gehören sie also gleichzeitig mehreren Raumfiguren an, so besitzt eine Zuordnung nur noch als Grenzfall Bedeutung, häufig wird der Kristall dann mit Vorteil als aus mehreren elementaren Baugruppen aufgebaut angesehen. In der Tat ist nun nach den BRAGG'schen Untersuchungen im Calcit die Zugehörigkeit der drei O-Atome zum C-Atom noch erkenntlich, derart, daß Ca und  $\text{CO}_3$  als die zwei elementaren Baugruppen des Kristalls anzusprechen sind<sup>3</sup>.

In ähnlicher Weise wird man bei den Nitraten einen Komplex  $\text{NO}_3$ , bei den Sulfaten einen Komplex  $\text{SO}_4$ , bei den Chloraten einen Komplex  $\text{ClO}_3$  erwarten dürfen. Die Symmetrie der Komplexe in einer Kristallart ist in erster Linie von der Wirkungsweise der Zentralatome und der Lage zu den übrigen Atomen der Verbindung abhängig<sup>4</sup>.

Ein gewöhnliches Molekül  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hat man sich wohl auch chemisch als einen Komplex  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vorzustellen. Die BRAGG'schen<sup>5</sup> Untersuchungen zeigen, daß es sehr wahrscheinlich ist, daß den Schwerpunkten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die Lage der Zentren und Kantenmitten eines rhomboedrischen Raumgitters von den Winkeln des Grundrhomboeders zukommen. Strukturell ist die Translationsgruppe (einfaches Rhomboeder) somit wie beim Kalkspat gegeben durch das Rhomboeder  $\{40\bar{4}1\}$ . Kristalle von ZnO zeigen nach BRAGG

<sup>1</sup> Siehe auch K. FAJANS und RICHTER, Ber. Deutsch. Chem. Ges.

<sup>2</sup> Eine derartige Raumteilung braucht allerdings nicht immer möglich zu sein (siehe A. SCHOENFLIES, Encyklop. der math. Wissensch. V, 7, p. 469 ff.).

<sup>3</sup> P. NIGGLI, Zeitschr. f. anorg. Chemie. 94, p. 207. 1916.

<sup>4</sup> Während der Drucklegung dieses Artikels sind die Arbeiten von CL. SCHAEFER und M. SCHUBERT (Annalen der Physik. 50, p. 283 u. 339) 1915 erschienen, die den Nachweis „innerer Schwingungen“ von Gruppen  $\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  in Sulfaten, Carbonaten und Hydraten bringen.

<sup>5</sup> W. H. BRAGG, W. L. BRAGG, X-Rays and Crystal Structure. London 1915.

ebenfalls, daß ein O-Atom je einem Zn-Atom näher liegt, daß also auch der in der Lösung nur als ZnO enthaltene Komplex noch im Kristall als solcher erkenntlich ist. ZnO ist somit (wie wohl auch ZnS als Wurtzit) im kristallographischen Sinne keine Verbindung  $A_1B_1$ ; es ist nur aus einer elementaren Baugruppe ZnO aufgebaut<sup>1</sup>.

Seit langem bekannt und durch P. v. GROTH's<sup>2</sup> Modell der morphotropischen Reihe  $J(NH_4) \rightarrow J[N(C_3H_7)_4]$  dem Verständnis näher gebracht, ist die Ersetzung gewisser Gruppen in organischen Molekülen durch andere.

Wenn nun ein Kristall durch die nach allen Seiten stattfindende Orientierung derartiger chemisch verständlicher Komplexe sich aufbaut, so darf man vermutungsweise annehmen, daß in den entstehenden Punktgittern diesen aufbauenden Teilen oft ausgezeichnete Lagen zukommen, daß beispielsweise, bei zentrischen Komplexen, die von den Schwerpunkten ausgehenden Bindungslinien für die Kristallklasse charakteristisch sind (bei polaren vielleicht die Bindungslinien, die von ausgezeichneten Polen ausgehen). Nun sind die für reguläre Kristallisation, von der hier einzig die Rede sein soll, typischen Elemente durch das Skelett des Elementarwürfels<sup>3</sup>, d. h. seine Kanten, Flächendiagonalen und Raumdiagonalen, gegeben. Die gleichen Bindungsrichtungen finden wir zwischen Eckpunkten des Würfels, Kantenmittelpunkten, Flächmittelpunkten, Würfelzentrum und Vierteilungspunkten der Würfel-diagonalen. Es sind das kristallonomisch ausgezeichnete Punktlagen 1. Ordnung. Es erscheint von meinem Standpunkte aus nicht ausgeschlossen, daß für einfache Verbindungen regulärer Kristallisation eine Betrachtung dieser wenigen Punktlagen und ihrer Symmetrien genügt, um bei Kenntnis der chemischen Verhältnisse den Bau der Kristallarten verständlich zu machen.

Denken wir uns ein regelmäßiges Punktsystem<sup>4</sup> in allgemeiner Weise aus verschiedenen Punktlagen aufgebaut und uns selbst in eine Punktlage versetzt, so werden wir eine gewisse Anordnung aller übrigen Punkte um diese Punktlage feststellen können. Diese Anordnung erweckt den Eindruck, als ob zu der Punktlage gewisse Symmetrieelemente gehören. Die so sich offenbarende Symmetrie einer Punktlage steht naturgemäß im Zusammenhang mit der Art der Translationsgruppe und den zusätzlichen Operationen,

<sup>1</sup> P. NIGGLI, Ber. Phys. Kl. Königl. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig. 67. p. 364. 1915.

<sup>2</sup> P. v. GROTH, Einleitung in die chemische Kristallographie. Leipzig 1904. p. 32.

<sup>3</sup> Elementarwürfel ist hier nicht der Würfel p von SCHOENFLIES, sondern das charakteristische Polyeder nach JOHNSEN.

<sup>4</sup> A. SCHOENFLIES, Kristallsysteme und Kristalltrichter, Leipzig. 1891. Zeitschr. f. Krist. 54. p. 545; 55. p. 323. 1915—1916.

die man mit ihr ausführt. Andererseits bedingt eine bestimmte Anordnung von eng dazugehörigen Punkten einer ausgezeichneten Punktlage, bei gleicher Anordnung der ausgezeichneten Lagen, die spezielle Symmetrie der zugehörigen Raumgruppe. Ich will nun die regulären Raumgruppen nach den Zusammengehörigkeiten und Symmetriequalitäten der oben gekennzeichneten Hauptpunktlagen ordnen. Fallen die Schwerpunkte chemischer Komplexe einer Verbindung in derartige Hauptpunktlagen, so läßt sich aus der Art der Komplexe bereits auf die Symmetrieklasse rückschließen.

Die Untersuchung zeigt, daß in bezug auf die Zusammengehörigkeit dieser Punktlagen die 36 regulären Raumgruppen sich auf 9 Typen reduzieren. Von vornherein gehören der Vertauschbarkeit der kristallographischen Achsen wegen stets zusammen: (sind somit notwendig von den gleichen elementaren Baugruppen [Atomen oder Radikalen] besetzt) alle Flächenmitten einerseits, alle Kantenmitten andererseits und mindestens 4 tetraedrisch angeordnete Punkte von den 8 Vierteilungspunkten der Würfel-diagonalen. Die Eckpunkte eines Elementarwürfels zählen für den Elementarwürfel einmal, weil an jeder der 8 Ecken 8 Würfel zusammenstoßen ( $8 \cdot \frac{1}{8}$ ). Die Flächenmitten zählen pro Elementarwürfel dreimal, weil an jeder der 6 Flächen 2 Würfel zusammenkommen ( $6 \cdot \frac{1}{2}$ ). Ebenso zählt jede Kantenmitte dreimal, jedes Würfelzentrum einmal und ist jeder der  $\frac{1}{4}$ -Diagonalpunkte ganz zu seinem Würfel gehörig. In der Tabelle I sind die Ecken mit E, das Würfelzentrum mit C, die Flächenmitten mit F, die Kantenmitten mit K, die zwei Arten von  $\frac{1}{4}$ -Raumdiagonalpunkte mit  $D_1$  und  $D_2$  bezeichnet<sup>1</sup>. Die Zähligkeiten zusammengehöriger Punktlagen sind durch Zahlen unter diesen Symbolen angegeben. Die verschiedenen Typen ergeben sich nun folgendermaßen:

<sup>1</sup> Die Punkte besitzen die Koordinaten: ( $2a = 1 =$  Kantenlänge des Elementarwürfels).

$$E = (0, 0, 0)$$

$$C = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$F = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$K = (\frac{1}{2}, 0, 0), (0, \frac{1}{2}, 0), (0, 0, \frac{1}{2})$$

$$D_1 = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$$

$$D_2 = (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$$

Wie A. JOHNSEN (Fortschritte der Mineralogie. 5. p. 17 ff. 1916) gezeigt hat, ergeben sich diese Koordinaten auch als Punktsymbole in konsequenter Übertragung der kristallographischen Indizesbezeichnungen auf Gitterelemente. Damit steht im Zusammenhang, daß bei gleicher Koordinatenwahl die Koordinaten gleichwertiger Punkte in ihren Vertauschungen und Zeichenkombinationen den verschiedenen Flächenindizes einer zusammengehörigen Kristallform analog sind. Das gestattet die rasche Erkennung der Symmetrie einer Punktlage.



e 1. Reguli

Zu p. 501.

	en und Symm	Beispiele
	E und F und (D <sub>1</sub> + )	
(F	E + F K + C D <sub>1</sub> und	ℑ <sup>4</sup> = Natriumchlorat? Cobaltin? ℑ <sub>d</sub> <sup>2</sup> = Zinkblende
(E	E + F K + C + Z D <sub>1</sub> + D	ℑ <sub>n</sub> <sup>6</sup> = Pyrit ℑ <sup>8</sup> = Sylvin, Salmiak? ℑ <sub>n</sub> <sup>8</sup> = Kochsalz, Flußspat, Kupfer, Bleiglanz
(E	E + C K + F D <sub>1</sub> und	ℑ <sup>2</sup> = Cuprit
(E	$E + C = 3 \overbrace{(\square)} + 6SE) + 4 \overbrace{(\Delta)} + Z$ $K + F = 1 \overbrace{(\square)} + 2 () + (2 + 2)SE + Z$ $D_1 + D_2 = 3 \overbrace{(\circ)} + Z$	
(E	E + C D <sub>1</sub> + D	
(E		ℑ <sub>n</sub> <sup>7</sup> = Diamant? = Spinell
(E		

die man mit ihr ausführt. Andererseits bedingt eine bestimmte Anordnung von eng dazugehörigen Punkten einer ausgezeichneten Punktlage, bei gleicher Anordnung der ausgezeichneten Lagen, die spezielle Symmetrie der zugehörigen Raumgruppe. Ich will nun die regulären Raumgruppen nach den Zusammengehörigkeiten und Symmetriequalitäten der oben gekennzeichneten Hauptpunktfolgen ordnen. Fallen die Schwerpunkte chemischer Komplexe einer Verbindung in derartige Hauptpunktfolgen, so läßt sich aus der Art der Komplexe bereits auf die Symmetrieklasse rückschließen.

Die Untersuchung zeigt, daß in bezug auf die Zusammengehörigkeit dieser Punktfolgen die 36 regulären Raumgruppen sich auf 9 Typen reduzieren. Von vornherein gehören der Vertauschbarkeit der kristallographischen Achsen wegen stets zusammen: (sind somit notwendig von den gleichen elementaren Baugruppen [Atomen oder Radikalen] besetzt) alle Flächenmitten einerseits, alle Kantenmitten andererseits und mindestens 4 tetraedrisch angeordnete Punkte von den 8 Viertelungspunkten der Würfel-diagonalen. Die Eckpunkte eines Elementarwürfels zählen für den Elementarwürfel einmal, weil an jeder der 8 Ecken 8 Würfel zusammenstoßen ( $8 \cdot \frac{1}{8}$ ). Die Flächenmitten zählen pro Elementarwürfel dreimal, weil an jeder der 6 Flächen 2 Würfel zusammenkommen ( $6 \cdot \frac{1}{2}$ ). Ebenso zählt jede Kantenmitte dreimal, jedes Würfelzentrum einmal und ist jeder der  $\frac{1}{4}$ -Diagonalpunkte ganz zu seinem Würfel gehörig. In der Tabelle I sind die Ecken mit E, das Würfelzentrum mit C, die Flächenmitten mit F, die Kantenmitten mit K, die zwei Arten von  $\frac{1}{4}$ -Raumdiagonalpunkte mit  $D_1$  und  $D_2$  bezeichnet<sup>1</sup>. Die Zähligkeiten zusammengehöriger Punktfolgen sind durch Zahlen unter diesen Symbolen angegeben. Die verschiedenen Typen ergeben sich nun folgendermaßen:

<sup>1</sup> Die Punkte besitzen die Koordinaten: ( $2a = 1 =$  Kantenlänge des Elementarwürfels)

$$E = (0, 0, 0)$$

$$C = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$F = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$K = (\frac{1}{2}, 0, 0), (0, \frac{1}{2}, 0), (0, 0, \frac{1}{2})$$

$$D_1 = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$$

$$D_2 = (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$$

Wie A. JOHNSEN (Fortschritte der Mineralogie. 5. p. 17 ff. 1916) gezeigt hat, ergeben sich diese Koordinaten auch als Punktsymbole in konsequenter Übertragung der kristallographischen Indizesbezeichnungen auf Gitterelemente. Damit steht im Zusammenhang, daß bei gleicher Koordinatenwahl die Koordinaten gleichwertiger Punkte in ihren Vertauschungen und Zeichenkombinationen den verschiedenen Flächenindizes einer zusammengehörigen Kristallform analog sind. Das gestattet die rasche Erkennung der Symmetrie einer Punktlage.

Typen	Raumgruppen und Symmetrie der Hauptpunktlagen								Beispiele								
Typus I E; C; F; K; D <sub>1</sub> ; D <sub>2</sub> 1; 1; 3; 3; 4; 4	$\mathcal{T}^1$ E und C = $3 \binom{\circ}{\circ} + 4 \widehat{\Delta}^{\vee}$ F und K = $3 \binom{\circ}{\circ}$ D <sub>1</sub> und D <sub>2</sub> = $1 \widehat{\Delta}^{\vee}$		$\mathcal{T}_d^1$ E und C = $3 \binom{\circ}{\circ} + 6SE + 4 \widehat{\Delta}^{\vee}$ F und K = $(1+2) \binom{\circ}{\circ} + 2SE$ D <sub>1</sub> und D <sub>2</sub> = $3SE + 1 \widehat{\Delta}^{\vee}$														
Typus II E; C; F; K; (D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub> ) 1; 1; 3; 3; 8	$\mathcal{T}_h^1$ E und C = $(3 \square + 3SE) + 4 \widehat{\Delta}^{\vee} + Z$ F und K = $(3 \square + 3SE) + Z$ D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub> = $1 \widehat{\Delta}^{\vee}$		$\mathcal{D}^1$ E und C = $3 \binom{\square}{\square} + 6 \binom{\circ}{\circ} + 4 \widehat{\Delta}^{\vee}$ F und K = $1 \binom{\square}{\square} + (2+2) \binom{\circ}{\circ}$ (D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub> ) = $1 \widehat{\Delta}^{\vee}$		$\mathcal{D}_h^1$ E und C = $(3 \square + 3SE) + (6 \circ + 6SE) + 4 \widehat{\Delta}^{\vee} + Z$ F und K = $(1 \square + 1SE) + ((2+2) \circ) + (2+2)SE + Z$ (D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub> ) = $3SE + 1 \widehat{\Delta}^{\vee}$												
Typus III (E + F); (K + C); D <sub>1</sub> ; D <sub>2</sub> 4; 4; 4; 4	$\mathcal{T}^1$ E + F K + C } = $3 \binom{\circ}{\circ} + 4 \widehat{\Delta}^{\vee}$ D <sub>1</sub> und D <sub>2</sub>		$\mathcal{T}^1$ E + F K + C } = $1 \widehat{\Delta}^{\vee}$ D <sub>1</sub> und D <sub>2</sub>		$\mathcal{T}_d^1$ E + F K + C } = $3 \binom{\circ}{\circ} + 6SE + 4 \widehat{\Delta}^{\vee}$ D <sub>1</sub> und D <sub>2</sub>				$\mathcal{T}^1$ = Natriumchlorat? Cobaltin? $\mathcal{T}_d^1$ = Zinkblende								
Typus IV (E + F); (K + C); (D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub> ) 4; 4; 8	$\mathcal{T}_h^1$ E + F K + C } = $(3 \square + 3SE) + 4 \widehat{\Delta}^{\vee} + Z$ D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub> = $3 \square + 1 \widehat{\Delta}^{\vee}$		$\mathcal{T}_h^1$ E + F K + C } = $1 \widehat{\Delta}^{\vee} + Z$ D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub> = $1 \widehat{\Delta}^{\vee}$		$\mathcal{D}^1$ E + F K + C } = $3 \binom{\square}{\square} + 6 \binom{\circ}{\circ} + 4 \widehat{\Delta}^{\vee}$ D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub> = $3 \binom{\circ}{\circ} + 4 \widehat{\Delta}^{\vee}$		$\mathcal{D}_h^1$ E + F K + C } = $(3 \square + 3SE) + (6 \circ + 6SE) + 4 \widehat{\Delta}^{\vee} + Z$ D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub> = $3 \binom{\circ}{\circ} + 6SE + 4 \widehat{\Delta}^{\vee}$		$\mathcal{T}_h^1$ = Pyrit $\mathcal{D}^1$ = Sylvit, Salmiak? $\mathcal{D}_h^1$ = Kochsalz, Flußspat, Kupfer, Bleiglanz								
Typus V (E + C); (K + F); D <sub>1</sub> ; D <sub>2</sub> 2; 6; 4; 4	$\mathcal{T}_h^1$ E + C = $3 \binom{\circ}{\circ} + 4 \widehat{\Delta}^{\vee}$ K + F = $3 \binom{\circ}{\circ}$ D <sub>1</sub> und D <sub>2</sub> = $1 \widehat{\Delta}^{\vee} + Z$		$\mathcal{D}^1$ (E + C) = $3 \binom{\circ}{\circ} + 4 \widehat{\Delta}^{\vee}$ (K + F) = $3 \binom{\circ}{\circ}$ D <sub>1</sub> und D <sub>2</sub> = $3 \binom{\circ}{\circ} + 1 \widehat{\Delta}^{\vee}$		$\mathcal{D}_h^1$ E + C = $3 \binom{\circ}{\circ} + 6SE + 4 \widehat{\Delta}^{\vee}$ K + F = $(1+2) \binom{\circ}{\circ} + 2SE$ D <sub>1</sub> und D <sub>2</sub> = $(3 \square + 3SE) + 1 \widehat{\Delta}^{\vee} + Z$				$\mathcal{D}^1$ = Cuprit								
Typus VI (E + C); (K + F); (D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub> ) 2; 6; 8	$\mathcal{T}^1$ E + C = $3 \binom{\circ}{\circ} + 4 \widehat{\Delta}^{\vee}$ K + F = $3 \binom{\circ}{\circ}$ D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub> = $1 \widehat{\Delta}^{\vee}$		$\mathcal{T}_h^1$ E + C = $(3 \square + 3SE) + 4 \widehat{\Delta}^{\vee} + Z$ K + F = $(3 \square + 3SE) + Z$ D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub> = $1 \widehat{\Delta}^{\vee} + Z$		$\mathcal{T}_d^1$ E + C = $3 \binom{\circ}{\circ} + 6SE + 4 \widehat{\Delta}^{\vee}$ K + F = $(1+2) \binom{\circ}{\circ} + 2SE$ D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub> = $3SE + 1 \widehat{\Delta}^{\vee}$		$\mathcal{T}_d^1$ E + C = $3 \binom{\circ}{\circ} + 4 \widehat{\Delta}^{\vee}$ K + F = $3 \binom{\circ}{\circ}$ D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub> = $1 \widehat{\Delta}^{\vee}$		$\mathcal{D}^1$ E + C = $3 \binom{\square}{\square} + 6 \binom{\circ}{\circ} + 4 \widehat{\Delta}^{\vee}$ K + F = $1 \binom{\square}{\square} + (2+2) \binom{\circ}{\circ}$ D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub> = $3 \binom{\circ}{\circ} + 1 \widehat{\Delta}^{\vee}$		$\mathcal{D}_h^1$ E + C = $3 \binom{\square}{\square} + 6 \binom{\circ}{\circ} + 4 \widehat{\Delta}^{\vee}$ K + F = $1 \binom{\square}{\square} + (2+2) \binom{\circ}{\circ}$ D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub> = $1 \widehat{\Delta}^{\vee} + Z$		$\mathcal{D}_h^1$ E + C = $(3 \square + 3SE) + 4 \widehat{\Delta}^{\vee} + Z$ K + F = $(3 \square + 3SE) + Z$ D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub> = $3 \binom{\circ}{\circ} + 1 \widehat{\Delta}^{\vee}$		$\mathcal{D}_h^1$ E + C = $(3 \square + 3SE) + (6 \circ + 6SE) + 4 \widehat{\Delta}^{\vee} + Z$ K + F = $(1 \square + 1SE) + (2+2) \circ + (2+2)SE + Z$ D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub> = $(3 \square + 3SE) + 1 \widehat{\Delta}^{\vee} + Z$		
Typus VII (E + C + K + F); (D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub> ) 8; 8	$\mathcal{T}^1$ E + C + K + F } = $1 \widehat{\Delta}^{\vee}$ D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub>		$\mathcal{T}_h^1$ E + C + K + F } = $1 \widehat{\Delta}^{\vee} + Z$ D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub>		$\mathcal{T}_d^1$ E + C + K + F } = $3 \binom{\circ}{\circ} + 4 \widehat{\Delta}^{\vee}$ D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub>		$\mathcal{D}_h^1$ E + C + K + F = $3 \binom{\square}{\square} + 6 \binom{\circ}{\circ} + 4 \widehat{\Delta}^{\vee}$ D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub> = $(3 \square + 3SE) + 4 \widehat{\Delta}^{\vee} + Z$										
Typus VIII (E + F + D <sub>1</sub> ); (K + C + D <sub>2</sub> ) 8; 8	$\mathcal{T}_h^1$ $3 \binom{\circ}{\circ} + 4 \widehat{\Delta}^{\vee}$		$\mathcal{D}^1$ $3 \binom{\circ}{\circ} + 4 \widehat{\Delta}^{\vee}$		$\mathcal{D}^1$ und $\mathcal{D}^1$ $1 \widehat{\Delta}^{\vee}$		$\mathcal{D}_h^1$ $3 \binom{\circ}{\circ} + 6SE + 4 \widehat{\Delta}^{\vee}$		$\mathcal{D}_h^1$ = Diamant? = Spinell								
Typus IX (E + F + K + C + D <sub>1</sub> + D <sub>2</sub> ) 16	$\mathcal{T}_d^1$ $1 \widehat{\Delta}^{\vee}$		$\mathcal{D}^1$ $1 \widehat{\Delta}^{\vee}$		$\mathcal{D}_h^1$ $3 \binom{\circ}{\circ} + 4 \widehat{\Delta}^{\vee}$		$\mathcal{D}_h^{10}$ $1 \widehat{\Delta}^{\vee} + Z$										





## Eine Tabelle der regulären Schoenflies'schen Raumgruppen. 501

1. Typus. Jede dieser Hauptpunktlagen E, C, F, K,  $D_1$ ,  $D_2$  bildet für sich eine strukturelle Einheit. Das bedeutet noch nicht, daß gleichzählige Lagen verschiedene Symmetrieelemente besitzen, sie brauchen nur nicht in paralleler Lage sich zu wiederholen. Jede Hauptpunktlage kann somit von verschiedenen elementaren Baugruppen in Beschlag genommen werden.
2. Typus. E, C, F, K strukturell verschieden  $D_1$  und  $D_2$  zusammengehörig.
3. Typus.  $E + F$  und  $K + C$  paarweise zusammengehörig,  $D_1$  und  $D_2$  verschieden.
4. Typus. Auch  $D_1$  und  $D_2$  gehören zusammen.
5. Typus.  $E + C$ ,  $K + F$  zusammengehörig,  $D_1$  und  $D_2$  getrennt.
6. Typus. Wie Typus 5, nur  $D_1$  und  $D_2$  zusammengehörig.
7. Typus.  $E + C + K + F$  zusammengehörig im Gegensatz zu  $D_1 + D_2$ .
8. Typus.  $E + F + D_1$  bilden eine Einheit,  $K + C + D_2$  eine andere.  $D_1$  und  $D_2$  können ihre Stellung wechseln.
9. Typus. Alle Hauptpunkte gehören zusammen.

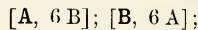
Jeder dieser Typen notwendiger Zusammengehörigkeit von Hauptpunktlagen kann noch verschiedenen Raumgruppen von SCHÖENFLIES entsprechen. Diese Raumgruppen unterscheiden sich dadurch voneinander, welcher Art die Symmetrieelemente sind, die durch die Hauptpunktlagen gehen. In Betracht kommen nur gewöhnliche Symmetrieebenen, gewöhnliche Achsen (Drehachsen, Symmetriechsen) und Symmetriezentren, da die Zusatztranslationen bereits in der Zusammengehörigkeit der Hauptpunktlagen ihren Ausdruck finden (Drehspiegelebenen sind nicht mitangeführt). Die beigegefügte Tabelle I zu p. 501 zeigt<sup>1</sup>, was für Symmetriequalitäten den einzelnen Hauptpunktlagen in den verschiedenen Raumgruppen zukommen. Drehachsen sind durch Drehpfeile kenntlich gemacht. Vierzählige, dreizählige und zweizählige Achsen unterscheiden sich durch Viereck, Dreieck und Zweieck. SE = Symmetrieebene, Z = Symmetriezentrum. Einige Beispiele mögen die Anwendbarkeit der Tabelle erläutern.

Die regelmäßigen Punktsysteme entsprechen der einfachsten Verbildlichung der Symmetrieeigenschaften der Kristalle. Da heute durch die Röntgenogrammetrie sich Anhaltspunkte über die Atomordnung in Kristallen ergeben, ist es durchaus notwendig zu untersuchen, wie weit man durch die homogene Anordnung nach derartigen regelmäßigen Punktsystemen die äußeren Symmetrie-

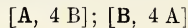
<sup>1</sup> Die in der Tabelle niedergelegten Daten gestatten noch nicht eine durchgehende Unterscheidung der Raumgruppen (beispielsweise  $\mathfrak{T}_d^6$  und  $\mathfrak{O}^8$ ). Es müssen dann Symmetriequalitäten weiterer Punktlagen oder die Art der Verteilung einer konstruktiven Punktlage in Betracht gezogen werden.

eigenschaften einer Kristallart erklären kann. Auch darüber sollen die Beispiele Aufschluß geben. Kompliziertere Annahmen (Aufbau nach Lamellensystemen oder Raumgruppen in Zwillingstellungen usw.) wird man vorerst offenbar nur da benutzen dürfen, wo jegliche einfachere Deutung versagt.

Die Diskussion für Verbindungen  $A_1B_1$  ist bereits an anderer Stelle<sup>1</sup> geführt worden. Macht man die Schwerpunkte von A zu Würfeleckpunkten, so muß B in gleicher Zähligkeit vorhanden sein. Für die Hauptpunktlagen ist das nur derart möglich, daß viererlei prinzipiell verschiedene Anordnungen entstehen. Die zwei wichtigsten für 2atomige Verbindungen  $A_1B_1$  sind die nach den Schemen



verwirklicht in Typus III und IV  $[(E + F) : (K + C)]$  und

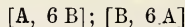


verwirklicht in Typus III.

Berührt die Gesamtsymmetrie nur auf dieser Anordnung, so resultiert für den ersten Fall regulär holoedrische Symmetrie, für den zweiten Fall tetraedrische. Beispiele sind die auch chemisch als  $A_1B_1$  zu betrachtenden Körper NaCl, PbS für die erstere Anordnung, ZnS als Sphalerit für die zweite Anordnung.

Ist es nun für eine mehratomige Verbindung aus chemischen Gründen wahrscheinlich, daß sie im molekularen Sinne aus 2 Teilen 1 A, 1 B bestehe, sei es, daß diese Teile als Ionen gesonderte Existenz besitzen, oder daß nur im Molekül einzelne Atome im engeren Verbands stehen, so kann bei regulärer Kristallisation eine ähnliche Anordnung der Schwerpunkte der Gruppen A und B erwartet werden. Durch die Anordnung innerhalb des Atomkomplexes wird dann aber die Symmetrie des ganzen Gebäudes beeinflußt. Und es scheint der Mühe wert, zu versuchen, ob sich, von chemischen Gesichtspunkten ausgehend, die resultierenden Kristallklassen voraussagen lassen.

1. Pyrit. Die chemisch verständliche Zerlegung von  $FeS_2$  ist (gemäß dem Charakter der Polysulfide) die in Fe und  $S_2$ . Sofern wir nun wissen, daß Fe und  $S_2$  sich nach dem Schema



zum regulären Raumgitter zusammenfinden, also nach den einfachsten, der dichtesten Packung entsprechenden, Schema, ergibt sich bei Betrachtung der Tabelle ohne weiteres die resultierende Symmetrie der Atomanordnung. Fe sei Eckpunkt des Würfels. In Betracht kommen Typus III und IV. Die Symmetrie von Kantenmitte und Würfelzentrum muß eine derartige sein, daß sie,

<sup>1</sup> P. NIGGLI, Berichte, I. c.

gemäß der Konstitution des Komplexes  $S_2$ , eine zweiwertige Punkt-lage besitzt. Das ist offenbar am einfachsten möglich, wenn durch K und C singuläre Drehachsen gehen und K und C noch Symmetriezentren sind. Dieser Fall ist unter den Typen III und IV einzig in  $\mathfrak{T}_h^6$  verwirklicht. In der Tat kristallisiert Pyrit dyakis-dodekaedrisch und die Untersuchungen von BRAGG und EWALD haben ergeben, daß die S-Atome auf trigonalen Achsen liegen, die jedoch nur in der Einzahl durch die K- und C-Punkte gehen ( $\mathfrak{T}_h^6$ ).

Ullmannit  $NiSbS$  und Kobaltin  $CoAsS$  sind vermutlich ähnlich gebaut. Wenn nun aber der Schwerpunkt von  $SbS$  oder  $AsS$  den Schwerpunkt von  $S_2$  vertritt, so muß, der verschiedenen Atomgewichte von Sb, S und As wegen, das schwerere Atom näher der Kantenmitte liegen als das leichtere. Sb- und S-Lage sind nicht mehr gleichwertig und zueinander in der Inversionsstellung. Einwertige Punktzuordnung besitzen Kantenmitte und Würfelzentrum einzig in der Gruppe  $\mathfrak{T}^4$  der Typen III und IV. In der Tat soll besonders deutlich Ullmannit ( $Sb = 120, S = 32$ ) tetardoedrische Symmetrie zeigen. Man hat in sehr geringem Maße tetardoedrische Erscheinungen auch bei Pyrit beobachtet. SCHOENFLIES hat bereits dafür Strukturmöglichkeiten diskutiert. Eine kleine Verschiebung der Schwerpunktlage ist nicht undenkbar, doch werden die betreffenden Kristalle vor allem chemisch untersucht werden müssen, um festzustellen, ob nicht ein geringer Teil von S durch Sb oder As ersetzt ist.

2. Natriumchlorat. Es ist bereits äußerst wahrscheinlich, daß in Elektrolyten die Ionen elementare Baugruppen sind<sup>1</sup>. Von  $NaClO_3$  weiß man nach BRAGG nur, daß die Na- und Cl-Atome angenähert oder gleich angeordnet sind wie die Na- und Cl-Atome im Kochsalz. Es ist wohl anzunehmen, daß der Schwerpunkt der Cl-Atome zugleich der Schwerpunkt des Komplexes  $ClO_3$  ist. Wiederum können somit die Typen III und IV in Frage. K und C müssen Symmetrieelemente besitzen, die eine dreifache Anordnung der O-Atome in einer Ebene gestatten, also eine (und nur eine) dreizählige Achse ohne Symmetriezentrum besitzen. Dieser Fall ist unter den Typen III und IV nur in der Gruppe  $\mathfrak{T}^4$  verwirklicht. In der Tat kristallisiert  $NaClO_3$  tetraedrisch-pentagondodekaedrisch, es ist also sehr wahrscheinlich der Gruppe  $\mathfrak{T}^4$  zuzuordnen!

Betrachten wir die daraus resultierende Anordnung etwas näher. In den Ebenen gleicher Baugruppenswerpunkte sind diese nach dem hexagonalen System gleichseitiger Dreiecke geordnet. Die 3 O-Atome liegen aber abwechselnd in Ebenen senkrecht zu einer der 4 windschief zueinander stehenden trigonalen Achsen.

<sup>1</sup> Siehe darüber: A. JOHNSON, Physikal. Zeitschr. 15. p. 712. 1914 und Fortschritte d. Mineralogie. 5. p. 126. 1916.



Wird nun eine der trigonalen Achsen derart bevorzugt, daß sich alle O-Atome um ihre zugehörigen Cl-Atome in die Ebene senkrecht zur Achse legen, so resultiert die rhomboedrische Raumgruppe. Ihr entspricht die Kristallisation des ähnlich gebauten Calcites. ( $\text{CaCO}_3$ ) mit dem Rhomboeder  $\{40\bar{1}1\}$ .

3. Ganz allgemein gestattet unsere Tabelle<sup>1</sup> vorauszusagen, welche regulär kristallisierenden Typen einer Kristallstruktur zugerechnet werden können, wenn man aus der chemischen Konstitution die Zahl und Art der elementaren Baugruppen kennt. Ich will noch Verbindungen BAB etwas näher betrachten unter der Voraussetzung, daß jede der zwei B-Gruppen Lagen kristallonomischer Punkte 1. Ordnung gleicher Minimalsymmetrie einnimmt. Es ist somit zu untersuchen, in welchen Gruppen ein Verhältnis der Zähligkeiten 1:2 der Hauptpunkte vorhanden ist. Dieses Verhältnis finden wir in den Typen IV  $[(E + F) : (D_1 + D_2)]$  und V  $[(E + C) : D_1]$ . Es kann aber auch im Typus III vorhanden sein, wenn zwei strukturell verschiedene, aber gleichsymmetrische Hauptpunktlagen von der gleichen Baugruppe besetzt sind (vielleicht  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  als  $\mathfrak{T}^4$ ). Von den bis jetzt untersuchten Kristallen ist zu erwarten, daß Flußspat  $\text{F}-\text{Ca}-\text{F}$  und Cuprit  $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$  Verbindungen  $\text{B}-\text{A}-\text{B}$  sind. In der Tat entspricht dem Typus IV die Struktur von  $\text{CaF}_2$  ( $\mathfrak{D}_h^5$ ), dem Typus V die Struktur von Cuprit ( $\mathfrak{D}^2$ ). Die pentagonikositetraedrische Hemiedrie von Cuprit kommt in einer derartigen Anordnung aber nicht zum Ausdruck. Auch bei KCl kommt diese Hemiedrie ja in der Atomanordnung nicht zur Geltung. Sie kann auch, sofern man an der Existenz homogener regelmäßiger Punktsysteme festhält, nicht aus einer kleinen Verschiebung des Schwerpunktes einer Atomart erklärt werden, denn die Tabelle zeigt, daß dies für die Anordnung  $[\text{A}, 6\text{B}]$ ;  $[\text{B}, 6\text{A}]$  nur in der Raumgruppe  $\mathfrak{T}^4$  nach den einzelnen trigonalen Achsen möglich ist, also zur Tetardoedrie führt. Es sind nun zwei Hypothesen möglich. Man kann nach dem Vorgehen von JOHNSEN und SCHOENFLIES, dem ich mich angeschlossen habe, denken, daß praktisch der Atomschwerpunkt die ausgezeichnete Lage einnimmt, aber im Bau der Atome etwas vorhanden sei, das die niedrige Symmetrie der Kristallart bedingt. Inwiefern die nach der Theorie der regelmäßigen Baugruppen abgeleitete Minimalsymmetrie über das „Gestaltliche“ der Atome (mit ihren Elektronen) etwas auszusagen vermag, läßt sich noch nicht feststellen. Man könnte aber auch, wohl im Sinne von J. BECKENKAMP, an nur quasi-homogene Anordnungen denken, beispielsweise an Aufbau aus tetardoedrischen und holoedrischen Raumperioden.

In allen den bis jetzt bekannten Beispielen, wo die homogene, regelmäßige Atomanordnung eine niedrigere äußere Symmetrie

<sup>1</sup> Sofern die Kristalle regelmäßigen Punktsystemen entsprechen.

der Kristallart nicht erklären kann, sind jedoch die Anzeichen dieser niedrigeren Symmetrie sehr schwach. Das läßt verstehen, daß sie auf gewissermaßen sekundäre Ursachen zurückgeführt werden dürfen.

4. Noch sei als besonders interessantes Beispiel die Struktur von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  betrachtet.  $\text{NH}_4$  bildet wohl sicher einen symmetrischen Komplex, mit den N-Atomen in der Mitte eines Tetraeders, den 4 H-Atomen an den Ecken. Der Schwerpunkt von  $\text{NH}_4$  muß daher tetardoedrische oder tetraedrische Symmetrie aufweisen. Andererseits läßt sich beim dyakisdodekaedrisch kristallisierenden Salmiak eine Verwandtschaft mit Sylvin nicht abstreiten, man würde daher die gleiche Raumgruppe  $\text{O}^3$  (im Sinne der SCHOENFLIES'schen Zuordnung) erwarten. Dann ist eine derartige Anordnung nur möglich, wenn  $E + F$  und  $K + C$ , die ja gleiche Minimalsymmetrie aufweisen, gleichzeitig von Cl-Atomen besetzt sind und der Schwerpunkt des  $\text{NH}_4$ -Komplexes auf die Punkte  $D_1 + D_2$  fällt (Verhältnis =  $(4 + 4) : 8 = 1 : 1$ ). In der Tat haben die BRAGG'schen Untersuchungen<sup>1</sup> festgestellt, daß die Cl-Atome die Ecken eines Würfelchens, die N-Atome sein Zentrum sind. Dieses Würfelchen ist aber nur  $\frac{1}{8}$  des mit dem Sylvinwürfel verglichenen Elementarwürfels.

Diese Beispiele der Anwendungen mögen zeigen, daß die Tabelle von Nutzen sein kann, wenn es sich darum handelt, eine Kristallart von bestimmter chemischer Zusammensetzung einer regulären Raumgruppe zuzuordnen. Inwieweit die bei den untersuchten Beispielen zutage tretenden großen Gesetzmäßigkeiten der Kristallstruktur von allgemeiner Bedeutung sind (Anordnung der Schwerpunkte oder ausgezeichneten Pole von elementaren Baugruppen nach einfachsten Raumgesetzen) läßt sich noch nicht vorausehen. Man wird aber bei den weiteren experimentellen Untersuchungen darauf achten müssen, besonders wenn es sich um die Entscheidung zwischen mehreren, sonst gleichmäßig wahrscheinlichen, Fällen handelt.

## Das Vorkommen und die Entstehung des Hartsalzkaunitits.

Von M. Rózsa in Budapest.

Das Kaunititgestein (Halit-Kaunit) der Kalisalzlager entstand bekannterweise durch die Hydrometamorphose des Hauptsalzes (Kieserit-Halit-Carnallit; Kieserit % < Halit % < Carnallit %). Einsickernde Laugen drangen in die emporgestiegenen Teile der Hauptsalzlager und führten zu jenen Gleichgewichtsveränderungen

<sup>1</sup> Siehe besonders das Buch: X-Rays and Cristal Structure. London 1915. Alle hier angeführten Beispiele beziehen sich auf BRAGG'sche Untersuchungen.



# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1916

Band/Volume: [1916](#)

Autor(en)/Author(s): Niggli Paul

Artikel/Article: [Eine Tabelle der regulären Schoenflies'schen Raumgruppen. 497-505](#)