logie, car les données acquises par celles-ci ouvrent souvent la voie à la recherche biochimique, parfois avant que celle-ci ne soit techniquement réalisable, et confèrent par la suite tout leur sens biologique à ses résultats.

Summary

A general survey of the actual knowledges on the bone phosphatase is given. The enzyme plays an important rôle in the calcification of bone and teeth, this process being unable to proceed at a physiological speed without the participation of a phosphatase. The biological function of the enzyme is thus to accelerate and not to promote the calcification.

The knowledge of the mechanism of phosphatase activity in the skeletal organs and of the chemical composition of the bone salt cannot lead to a full understanding of the physiology of ossification. A prominent function in this field is devoted to the proteins of the ground substance of bone and to their evolution. The study of the protein matrix of bone is now the most important subject of work for the biochemistry of ossification.

Neuformulierung der Kristallographie

Von PAUL NIGGLI, Zürich

1. *Die Grundlagen*

Die Symbole für Symmetrieelemente und Deckoperationen in der Kristall- und Punktsymmetrielehre sind, obschon mannigfache Varianten bestehen, bei näherem Zusehen unzweckmäßig und unlogisch. Symmetriegruppen der gleichen Ordnung $\mathfrak{z}$, d.h. der gleichen Zähligkeit gleichwertiger Elemente (Punkt, Gerade, Fläche) allgemeiner Lage, werden durch unterschiedliche Anzahlen von Symmetrieelementen oder Deckoperationen charakterisiert, z.B.:

Schoenflies		*Mauguin*	Ausgeschriebene Symmetrieformel
C_{4v}	durch	4 mm	$1\square + (2+2)\,SE$
C_{4h}	durch	$\frac{4}{m}$	$1\square + 1\,SE + Z$

Dabei müssen in beiden Fällen, um von einem Punkt im Einzelschritt zu allen anderen gleichwertigen Punkten zu gelangen, gleichviel Einzeloperationen ausgeführt werden. Uneinheitlich und in der Symbolik oft unlogisch ist die Bezeichnung der sogenannten Inversions- und Spiegelgyroiden. Geht man von den Punktsymmetriegruppen zu den (kristallstrukturell wichtigen) Raumsymmetriegruppen über, so erkennt man, daß in gewissen Deckoperationen andere versteckt enthalten sind, die nun selbständig werden. Und will man schließlich rechnen und Aufgaben der Kristallsymmetrielehre und Stereochemie mathematisch lösen, so erweist sich die übliche Sprache der Kristallographen als unzweckmäßig. Das ist wohl jedem Hochschullehrer im Unterricht aufgefallen.

Durch den Ausbau und die grundsätzliche korrelative Entwicklung eines ersten Versuches von G. PÓLYA[1] gelingt es, eine neue, einwandfreie Formulierung zu schaffen, mit deren Hilfe sich alle wesentlichen Fragen der Punktsymmetrielehre unmittelbar mathematisch lösen lassen. Die neuen Prinzipien sollen im folgenden dargelegt werden[1].

Sind in bezug auf eine Punktsymmetriegruppe $\mathfrak{z}$ Punkte allgemeiner Lage einander gleichwertig, so denkt man sich zunächst diese willkürlich numeriert von $1, 2 \ldots$ bis $(\mathfrak{z}-1)$ und $\mathfrak{z}$ und sucht nun die einzelnen Operationen auf, die 1 in 1, 1 in 2, 1 in 3, 1 in 4, …, 1 in n, 1 in $\mathfrak{z}$ überführen. Das ergibt $\mathfrak{z}$ Operationen. Führt eine Operation den Punkt in sich selbst über, so ist sie von *unärem* Charakter; führt sie erst nach zweimaliger Wiederholung zum Ursprungspunkt zurück, so kommt ihr *binäres* Verhalten zu. Ist sie so beschaffen, daß erst nach m-maliger Wiederholung der Ausgangspunkt erreicht wird, so ist sie m-fach *polynär*, z.B. mit $m=3$ *ternär*, $m=4$ *quaternär*, $m=5$ *quinär*, $m=6$ *senär* usw. Die unäre Operation besitzt für sich die Ordnungszahl 1, die binäre 2, die ternäre 3 usw. Jede mehr als binäre Operation wird eine einfache Drehung enthalten. Sind voraussetzungsgemäß alle $\mathfrak{z}$ Punkte einander gleichwertig, so muß eine Symmetrieoperation von der Ordnungszahl m die Punktmenge $\mathfrak{z}$ in $\frac{\mathfrak{z}}{m} = n$ Zyklen zerlegen; d.h. es werden von der fortgesetzten Operation m Punkte erfaßt, bis wieder 1 auf 1 fällt, und die Gesamtmenge $\mathfrak{z}$ muß aus n solchen m-Zyklen bestehen. Es ist $n \cdot m = \mathfrak{z}$. Eine derartige Deckoperation erhält nun ganz allgemein das Symbol

[1] Siehe darüber in P. NIGGLI, Grundlagen der Stereochemie, Birkhäuser, Basel 1945.

[1] Wie ersichtlich sein wird, handelt es sich um die Auswertung gruppen- und zahlentheoretischer Probleme. Manches ließe sich mit Hilfe der abstrakten Gruppentheorie weit einfacher formulieren. Allein die Lehre von den Punktsymmetriegruppen ist ein völlig in sich abgeschlossenes Gebiet, innerhalb dessen gegenüber der allgemeinen Gruppentheorie Selektionsprinzipien wirksam sind. Deshalb wäre es unzweckmäßig, vom Allgemeinfall auszugehen. Ja es hat die Übertragung der Lehre von den Permutationen ohne Rücksichtnahme auf die Symmetrielehre verhindert, einfache Zusammenhänge zu erkennen. Der Mathematiker wird leicht die Einordnung vornehmen können und sich dann auch nicht daran stoßen, daß gewisse Begriffe spezialisiert aufgefaßt wurden.

f_m^n, mit m als Ordnung des Zyklus (allgemein jedoch wird m Kennziffer genannt), und mit n als Zahl der gleichartigen Zyklen (allgemein jedoch wird n Exponent genannt).

So ist für Fig. 1 der Symmetrie C_{4v} $1 \to 1$, $2 \to 2$, $3 \to 3$, $4 \to 4$, $5 \to 5$, $6 \to 6$, $7 \to 7$, $8 \to 8$ die unäre Operation der Identität, und ergibt f_1^8. $1 \to 2$, $8 \to 3$, $7 \to 4$, $6 \to 5$ ist

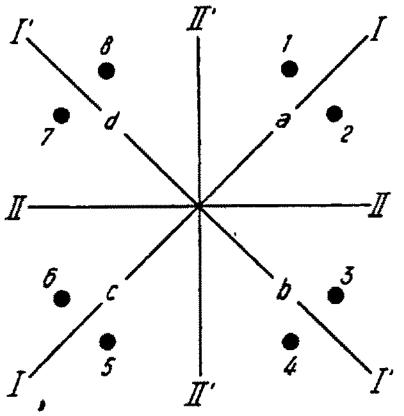

Fig 1.

die binäre Operation einer Spiegelung $= f_2^4$. $1 \to 3$ (zugleich $3 \to 5$, $5 \to 7$, $7 \to 1$), $2 \to 4$ (zugleich $4 \to 6$, $6 \to 8$, $8 \to 2$) ist die quaternäre Operation einer Tetragyre mit (kristallographisch) rechtem Drehungssinn $= f_4^2$.

$1 \to 4$, $2 \to 3$, $8 \to 5$, $7 \to 6$ wird wieder zu der binären Operation einer Spiegelung $= f_2^4$. $1 \to 5$, $2 \to 6$, $3 \to 7$, $4 \to 8$ ist die binäre Operation einer mit der Tetragyre zusammenfallenden Digyre $= f_2^4$.

$1 \to 6$, $2 \to 5$, $3 \to 4$, $8 \to 7$ ist die binäre Operation einer weitern Spiegelung $= f_2^4$.

$1 \to 7$ (zugleich $7 \to 5$, $5 \to 3$, $3 \to 1$), $2 \to 8$ (zugleich $8 \to 6$, $6 \to 4$, $4 \to 2$) ist die quaternäre Operation einer Tetragyre mit (kristallographisch) linkem Drehungssinn $= f_4^2$.

Schließlich ist $1 \to 8$, $2 \to 7$, $3 \to 6$, $4 \to 5$ die binäre Operation einer vierten Spiegelung $= f_2^4$.

Die Gesamtsymmetrieformel für die einander so zugeordneten gleichwertigen Punkte, also zugleich die Symmetrieformel für eine allgemeine Punktlage in C_{4v}, ist gegeben durch die Summe der 8 Einzeldeckoperationen in Zyklensymbolisierung, dividiert durch die Ordnungszahl 8 der Punktsymmetriegruppe selbst. Sie lautet somit für Figur 1, wenn wir an gleiche oder gleichwertige Symmetrieelemente gebundene Zyklen zusammenfassen:

$$\frac{f_1^8 + (2f_4^2 + f_2^4) + 2f_2^4 + 2f_2^4}{8}. \tag{1}$$

Daraus ist deutlich ersichtlich, daß jede Tetragyre neben der Identität noch drei verschiedene Deckoperationen enthält, $2f_4^2 + 1f_2^4$, und daß bei einem einfachen Punktner 8 allgemeiner Lage sowohl die Summenzahl aller Glieder f_m^n, also auch jedes Einzelprodukt $n \cdot m = 8$ sein muß.

Betrachten wir nun in Figur 1 gleichwertige Punkte auf den Spiegelebenen, z.B. a, b, c, d, so ergeben die gleichen Deckoperationen von C_{4v} für diese vier Punkte die Symmetrieformel

$$\frac{f_1^4 + (2f_4^1 + f_2^2) + 2f_1^2 f_2^1 + 2f_2^2}{8}. \tag{2}$$

$2f_1^2 f_2^1$ bedeutet: Die Spiegelung an Spiegelebene I und I' führt je zwei Punkte in sich selbst über (f_1^2) und zwei Punkte ineinander (f_2^1). Die Punkte a, b, c, d haben die Symmetriebedingung einer Spiegelung (C_s), also die Wertigkeit 2. Die Gesamtzahl der gleichwertigen Punkte ist somit nicht mehr 8, sondern $\frac{8}{2} = 4$. Gegenüber Formel (1) wird in jedem Glied, das nicht einer Deckoperation der Symmetriebedingung zugehört, an Stelle von f_m^n zu schreiben sein $f_m^{\frac{n}{2}}$. Das Symbol des Symmetrieelements der Symmetriebedingung wird für die durch die Symmetrie in sich übergeführten Punkte zu einem $f_1^{n'}$-Symbol, das jedoch, da hier nicht alle gleichwertigen Punkte auf der gleichen Spiegelebene liegen, mit einem $f_2^{n''}$ zu multiplizieren ist. Dem Algorithmus gemäß muß $1n' + 2n'' = \frac{8}{2} = 4$ ergeben; allgemein gilt für einen gleichwertigen Punktkomplex, daß für Einzelglieder der Symmetrieformel wie f_m^n und $f_{m'}^{n'} f_{m''}^{n''}$ gilt: $mn = m'n' + m''n''$ = Zahl gleichwertiger Punkte.

Wird ein Punkt durch eine nicht der Identität entsprechende Operation in sich selbst übergeführt, weil er auf dem zur Operation gehörigen Symmetrieelement liegt, so kommt ihm, wie schon erwähnt, eine *Symmetriebedingung* zu oder, wie man auch sagen kann, eine bestimmte *Wertigkeit* ω. Die zugeordnete Symmetrieformel enthält dann außerhalb des die unäre Operation der Identität kennzeichnenden Gliedes Symbole f_1, d.h. die Kennziffer entspricht nicht mehr der Ordnung der Operation an sich. Man muß daher den Charakter der Operationen f unabhängig von den zugeordneten Kennziffern ablesen können. Dazu ließen sich beispielsweise die Symbole f_u, f_b, f_t, f_s oder auch nur u, b, t, s für unäre, binäre, ternäre, senäre Operationen benutzen. Einfacher, weil unmittelbar über die Ordnung der Einzeloperationen Auskunft gebend, ist überall da, wo es notwendig ist, folgende Nomenklatur:

	Drehung um 360° (Identität)	180°	120°	90°	72°	60°	$\frac{360^0}{i}$	$\frac{360^0}{2i}$	$\frac{360^0}{4i}$
	$\left[\frac{1}{1}\right]$	$\left[\frac{2}{2}\right]$	$\left[\frac{3}{3}\right]$	$\left[\frac{4}{4}\right]$	$\left[\frac{5}{5}\right]$	$\left[\frac{6}{6}\right]$	$\left[\frac{i}{i}\right]$	$\left[\frac{2i}{2i}\right]$	$\left[\frac{4i}{4i}\right]$
Drehinversion	—	$\left[\frac{-2}{-2}\right]$ Spiegelung	—	$\left[\frac{-4}{-4}\right]$	—	$\left[\frac{-6}{-6}\right]$	—	$\left[\frac{-2i}{-2i}\right]$	$\left[\frac{-4i}{-4i}\right]$
Spiegelinversion	—	$\left[\frac{\bar{2}}{\bar{2}}\right]$ Inversion	—	$\left[\frac{\bar{4}}{\bar{4}}\right]$ identisch mit Drehinversion	—	$\left[\frac{\bar{6}}{\bar{6}}\right]$	—	$\left[\frac{\overline{2i}}{\overline{2i}}\right]$	$\left[\frac{\overline{4i}}{\overline{4i}}\right]$ identisch mit Drehinversion

Es wird die Ordnung der Einzeloperation durch die zugehörige Zahl m angegeben, weil jedoch der Einzelschritt von den m-Punkten nur den m-ten Teil ineinander überführt, in der Form $\left[\frac{m}{m}\right]$. Dadurch wird beim Rechnen mit Formeln zahlengemäß jedes f zu 1, was sinngemäß ist. Kommt eine Operation zweiter Art (Inversion oder Spiegelung) hinzu, so wird den Zahlen ein Minuszeichen vorgesetzt oder übergeschrieben. Derartige Operationen können nie durch eine ungerade Anzahl Operationen i zum Ausgangspunkt zurückführen, enthalten also nur gerade Zahlen $2i$. $\left[\frac{-2}{-2}\right]$ ist bekanntlich nichts anderes als eine einfache *Spiegelung* an einer Spiegelebene, $\left[\frac{\bar{2}}{\bar{2}}\right]$ eine *Inversion* an einem Symmetriezentrum.

Sofort lassen sich folgende allgemeine Symmetriesätze ableiten:

$\left[\frac{-2i}{-2i}\right]$ ist kombinatorisch identisch mit einer i-zähligen Drehungsachse und senkrecht daraufstehender Spiegelebene.

$\left[\frac{\overline{2i}}{\overline{2i}}\right]$ ist kombinatorisch identisch mit einer i-zähligen Drehungsachse und einem Symmetriezentrum.

$\left[\frac{-4i}{-4i}\right] = \left[\frac{\overline{4i}}{\overline{4i}}\right]$ ist nur als $4i$-zählige Gyroide und zugleich $2i$-zählige Drehungsachse deutbar.

Um alle zu einer m-zähligen Drehungsachse gehörigen Dreh-Deckoperationen zu finden, schreiben wir der Reihe nach $\frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \frac{3}{m} \cdots \frac{m-1}{m}, \frac{m}{m}$ auf und kürzen die entsprechenden Brüche. Soviele m-tel Brüche, $\frac{m}{x}$-tel Brüche usw. übrig bleiben, so viele $\left[\frac{m}{m}\right]$ bzw. $\left[\frac{\frac{m}{x}}{\frac{m}{x}}\right]$ usw. enthält die Drehungsachse.

Beispiel: Dodekagyre

$\frac{1}{12}$	$\frac{2}{12}$	$\frac{3}{12}$	$\frac{4}{12}$	$\frac{5}{12}$	$\frac{6}{12}$	$\frac{7}{12}$	$\frac{8}{12}$	$\frac{9}{12}$	$\frac{10}{12}$	$\frac{11}{12}$	$\frac{12}{12}$	
ergibt												
$\frac{1}{12}$				$\frac{5}{12}$		$\frac{7}{12}$				$\frac{11}{12}$		$=4\left[\frac{12}{12}\right]$
	$\frac{1}{6}$								$\frac{5}{6}$			$=2\left[\frac{6}{6}\right]$
		$\frac{1}{4}$						$\frac{3}{4}$				$=2\left[\frac{4}{4}\right]$
			$\frac{1}{3}$				$\frac{2}{3}$					$=2\left[\frac{3}{3}\right]$
					$\frac{1}{2}$							$=1\left[\frac{2}{2}\right]$
											$\frac{1}{1}$	$=1\left[\frac{1}{1}\right]$

Die 12 Operationen einer Dodekagyre sind somit:

$4\left[\frac{12}{12}\right] + 2\left[\frac{6}{6}\right] + 2\left[\frac{4}{4}\right] + 2\left[\frac{3}{3}\right] + 1\left[\frac{2}{2}\right] + 1\left[\frac{1}{1}\right]$ oder mit anderen Worten: jede Dodekagyre enthält vier Drehungen um $\frac{360^0}{12}$, zwei Drehungen um $\frac{360^0}{6}$, zwei Drehungen um $\frac{360^0}{4}$, zwei Drehungen $\frac{360^0}{3}$, eine Drehung um 180° und die Identität als Einzelschritte von einem Punkt zu den gleichwertigen. Sie ist also zugleich Hexagyre, Tetragyre, Trigyre und Digyre.

Die Symmetrieformel einer Dodekapyramide oder eines Zwölfpunktners, gehörig zur Punktsymmetriegruppe einer Dodekagyre, lautet daher:

$$\frac{4\left[\frac{12}{12}\right]_{12}^{1} + 2\left[\frac{6}{6}\right]_{6}^{2} + 2\left[\frac{4}{4}\right]_{4}^{3} + 2\left[\frac{3}{3}\right]_{3}^{4} + 1\left[\frac{2}{2}\right]_{2}^{6} + 1\left[\frac{1}{1}\right]_{1}^{12}}{12}$$

Viermal 1 Zwölfer-, zweimal 2 Sechser-, zweimal 3 Vierer-, zweimal 4 Dreier-, zweimal 6 Zweier-, einmal 12 Einerzyklen sind vorhanden. Ohne Berücksichtigung von Kennziffern und Exponenten (also $4+2+2+2+1+1$) ergibt die Summe des Zählers die Ordnung 12 der Dodekagyre. Das Produkt Kennziffer mal Exponent ist für alle Glieder gleichfalls gleich der Ordnung 12. Im verallgemeinerter Schreibweise entspricht die obige Symmetrieformel

$$\frac{4f_{12}^{1}+2f_{6}^{2}+2f_{4}^{3}+2f_{3}^{4}+1f_{2}^{6}+1f_{1}^{12}}{12}.$$

Liegt ein Punkt auf der Dodekagyre, bzw. eine Fläche senkrecht zu ihr, so lautet jedoch die verallgemeinerte Symmetrieformel

$$\frac{4f_1^1+2f_1^1+2f_1^1+2f_1^1+1f_1^1+1f_1^1}{12}=\frac{12f_1^1}{12}=f_1^1,$$

weil jede Operation den 12wertigen Punkt direkt in sich selbst überführt, und es zeigt jetzt nur die voll ausgeschriebene Formel:

$$\frac{4\left[\frac{12}{12}\right]_1^1+2\left[\frac{6}{6}\right]_1^1+2\left[\frac{4}{4}\right]_1^1+2\left[\frac{3}{3}\right]_1^1+1\left[\frac{2}{2}\right]_1^1+1\left[\frac{1}{1}\right]_1^1,}{12}$$

daß an sich ganz verschiedene Operationen das Element in sich selbst überführen. Man kann daher ohne Bezugnahme auf eine bestimmte Punktlage als das Charakteristische der Dodekagyre die Formel

$$\frac{1}{12}\left(4\left[\frac{12}{12}\right]+2\left[\frac{6}{6}\right]+2\left[\frac{4}{4}\right]+2\left[\frac{3}{3}\right]+1\left[\frac{2}{2}\right]+1\left[\frac{1}{1}\right]\right)$$

ansehen.

Leicht leitet man für die kristallographisch wichtigen Drehungsachsen in gleicher Weise ab:

Digyre $\frac{1}{2}\left(1\left[\frac{2}{2}\right]+1\left[\frac{1}{1}\right]\right)$

Trigyre $\frac{1}{3}\left(2\left[\frac{3}{3}\right]+1\left[\frac{1}{1}\right]\right)$

Tetragyre $\frac{1}{4}\left(2\left[\frac{4}{4}\right]+1\left[\frac{2}{2}\right]+1\left[\frac{1}{1}\right]\right)$

Hexagyre $\frac{1}{6}\left(2\left[\frac{6}{6}\right]+2\left[\frac{3}{3}\right]+1\left[\frac{2}{2}\right]+1\left[\frac{1}{1}\right]\right).$

Ist m der Achsenzähligkeit prim, so ergibt sich stets $\frac{1}{m}\left((m-1)\left[\frac{m}{m}\right]+1\left[\frac{1}{1}\right]\right)$. Weitere Formulierungen von Symmetriesätzen sind: $\left[\frac{2}{2}\right]+\left[\frac{\bar{2}}{\bar{2}}\right]$ ergibt stets senkrecht zu $\left[\frac{2}{2}\right]$ eine Spiegelebene $\left[\frac{-2}{-2}\right]$, wobei zu beachten ist, daß jede geradzählige Achse die Operation $\left[\frac{2}{2}\right]$ enthält. Zwei von den obigen Elementen bedingen das dritte. Ist i ungerade, n gerade oder ungerade, so gilt:

$\left[\frac{i}{i}\right]$ senkrecht dazu Achse $\left[\frac{2}{2}\right]$ erzeugt im ganzen $i\left[\frac{2}{2}\right]$-Achsen $\perp$ zur Achse $\left[\frac{i}{i}\right]$;

$\left[\frac{2n}{2n}\right]$ senkrecht dazu Achse $\left[\frac{2}{2}\right]$ erzeugt im ganzen $(n+n)\left[\frac{2}{2}\right]$-Achsen $\perp$ zur Achse $\left[\frac{2n}{2n}\right]$;

$\left[\frac{i}{i}\right]$ parallel dazu Spiegelebene $\left[\frac{-2}{-2}\right]$ erzeugt im ganzen $i\left[\frac{-2}{-2}\right]$-Spiegelebenen $\parallel$ zur Achse $\left[\frac{i}{i}\right]$;

$\left[\frac{2n}{2n}\right]$ parallel dazu Spiegelebene $\left[\frac{-2}{-2}\right]$ erzeugt im ganzen $(n+n)\left[\frac{-2}{-2}\right]$-Spiegelebenen $\parallel$ zur Achse $\left[\frac{2n}{2n}\right]$;

$\left[\frac{-2n}{-2n}\right]$ oder $\left[\frac{\overline{2n}}{\overline{2n}}\right]$ senkrecht dazu Achse $\left[\frac{2}{2}\right]$ erzeugt im ganzen $n\left[\frac{2}{2}\right]$-Achsen senkrecht zur Ausgangsachse und $n\left[\frac{-2}{-2}\right]$-Spiegelebenen parallel zur Ausgangsachse.

Ist n ungerade, so ergeben Inversions- und Spiegelgyroiden verschiedene Lagen dieser neuen Symmetrieelemente, und es entsteht daneben entweder eine Spiegelebene senkrecht zur Gyroide oder ein Symmetriezentrum.

Berücksichtigt man noch die Einschränkungen hinsichtlich der Achsenzähligkeit bei Raumgitterstruktur und die Sätze über die Kombinationen verschiedener Drehungsachsen, so erhält man in Tabellenform das *Grundskelett der Symmetrieformeln der 32 Kristallklassen* (Tabelle 1). Die Kopfleiste enthält die Einzeldeckoperationen, wobei (abgesehen von $\left[\frac{1}{1}\right]$) diejenigen, die sich auf das gleiche Symmetrieelement beziehen, nebeneinanderstehen. Für jede Kristallsymmetrieklasse (in SCHOENFLIESscher Symbolisierung) sind die Faktoren angegeben, mit denen die in Betracht fallenden Glieder zu multiplizieren sind, wobei sich kursive Zahlen auf ein und dasselbe Symmetrieelement beziehen, die anderen auf die Zahl gleichwertiger Symmetrieelemente. Die Ordnungszahl $\mathfrak{z}$ steht am Schluß und ist gleich der Summe der Faktoren. Beim Ausschreiben von Symmetrieformeln kann man naturgemäß die Stellungen der Symmetrieelemente berücksichtigen und zum gleichen Symmetrieelement gehörige Glieder in geschweifte Klammern zusammenfassen. So lautet beispielsweise die Grundsymmetrieformel (ohne Divisor) für O_h und entsprechend der üblichen Darstellung

$$\overbrace{3\left\{2\left[\frac{4}{4}\right]+2\left[\frac{\bar{4}}{\bar{4}}\right]+\left[\frac{2}{2}\right]\right\}}^{(3\,\square}+\overbrace{3\left[\frac{-2}{-2}\right]}^{\perp\,3\,SE)}+\overbrace{6\left[\frac{2}{2}\right]}^{+\,(6\,()}+\overbrace{6\left[\frac{-2}{-2}\right]}^{\perp\,6\,SE)}$$

$$\overbrace{+4\left\{2\left[\frac{\bar{6}}{\bar{6}}\right]+2\left[\frac{3}{3}\right]\right\}}^{+\,4\,\triangle}+\overbrace{\left[\frac{\bar{2}}{\bar{2}}\right]}^{+\,Z}+\left[\frac{1}{1}\right].$$

Auch hier ist die Summe der Glieder gleich der Ordnungszahl $\mathfrak{z}$, also gleich der Zahl gleichwertiger Elemente in allgemeiner Lage, z.B.

$$3\cdot 2+3\cdot 2+3+3+6+6+4\cdot 2+4\cdot 2+1+1=48.$$

Tabelle 1a

Die 32 Kristallklassen (kubisch und wirtelig)

Klasse	sechs- bzw. dreizählige Achse					vierzählige Achse			Einzelelemente				$\mathfrak{z}$ (Ordnung)
	$\left[\frac{6}{6}\right]$	$\left[\frac{-6}{-6}\right]$	$\left[\frac{\bar 6}{\bar 6}\right]$	$\left[\frac{3}{3}\right]$	$\left[\frac{2}{2}\right]$	$\left[\frac{4}{4}\right]$	$\left[\frac{\bar 4}{\bar 4}\right]$	$\left[\frac{2}{2}\right]$	$\left[\frac{2}{2}\right]$ für sich	$\left[\frac{-2}{-2}\right]$	$\left[\frac{\bar 2}{\bar 2}\right]$	$\left[\frac{1}{1}\right]$	
O_h	—	—	4.2	4.2	—	3.2	3.2	3	6	3+6	1	1	48
O	—	—	—	4.2	—	3.2	—	3	6	—	—	1	24
T_h	—	—	4.2	4.2	—	—	—	—	3	3	1	1	24
T_d	—	—	—	4.2	—	—	3.2	3	—	6	—	1	24
T	—	—	—	4.2	—	—	—	—	3	—	—	1	12
D_{6h}	2	2	2	2	1	—	—	—	3+3	3+3+1	1	1	24
D_6	2	—	—	2	1	—	—	—	3+3	—	—	1	12
C_{6h}	2	2	2	2	1	—	—	—	—	1	1	1	12
C_{6v}	2	—	—	2	1	—	—	—	—	3+3	—	1	12
D_{3d}	—	—	2	2	—	—	—	—	3	3	1	1	12
D_{3h}	—	2	—	2	—	—	—	—	3	3+1	—	1	12
C_{3h}	—	2	—	2	—	—	—	—	—	1	—	1	6
C_{3i}	—	—	2	2	—	—	—	—	—	—	1	1	6
C_{3v}	—	—	—	2	—	—	—	—	—	3	—	1	6
D_3	—	—	—	2	—	—	—	—	3	—	—	1	6
C_6	2	—	—	2	1	—	—	—	—	—	—	1	6
C_3	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	1	3
D_{4h}	—	—	—	—	—	2	2	1	2+2	2+2+1	1	1	16
D_4	—	—	—	—	—	2	—	1	2+2	—	—	1	8
C_{4h}	—	—	—	—	—	2	2	1	—	1	1	1	8
C_{4v}	—	—	—	—	—	2	—	1	—	2+2	—	1	8
D_{2d}	—	—	—	—	—	—	2	1	2	2	—	1	8
S_4	—	—	—	—	—	—	2	1	—	—	—	1	4
C_4	—	—	—	—	—	2	—	1	—	—	—	1	4

Tabelle 1b

Orthorhombische, monokline, trikline Kristallklassen

Klasse	$\left[\frac{2}{2}\right]$	$\left[\frac{-2}{-2}\right]$	$\left[\frac{\bar 2}{\bar 2}\right]$	$\left[\frac{1}{1}\right]$	Ordnung $\mathfrak{z}$
D_{2h}	1+1+1	1+1+1	1	1	8
D_2	1+1+1	—	—	1	4
C_{2v}	1	1+1	—	1	4
C_{2h}	1	1	1	1	4
C_2	1	—	—	1	2
C_s	—	1	—	1	2
C_i	—	—	1	1	2
C_1	—	—	—	1	1

Die Zyklenaufteilung bei allgemeiner Lage des Elements ist sofort aufzuschreiben, die Kennziffer m entspricht der Ordnungszahl der Einzeldeckoperationen und der Exponent n ergibt sich aus $n \cdot m = \mathfrak{z}$.

Die Gesamtsymmetrieformel eines Hexakisoktaeders bzw. eines Punktes allgemeiner Lage in O_h ist daher gegeben durch:

$$\frac{1}{48}\left\{3\left\{2\left[\frac{4}{4}\right]_4^{12}+2\left[\frac{\bar 4}{\bar 4}\right]_4^{12}+1\left[\frac{2}{2}\right]_2^{24}\right\}+3\left[\frac{-2}{-2}\right]_2^{24}\right.$$
$$+6\left[\frac{2}{2}\right]_2^{24}+6\left[\frac{-2}{-2}\right]_2^{24}+4\left\{2\left[\frac{\bar 6}{\bar 6}\right]_6^{8}+2\left[\frac{3}{3}\right]_3^{16}\right\}$$
$$\left.+1\left[\frac{\bar 2}{\bar 2}\right]_2^{24}+1\left[\frac{1}{1}\right]_1^{48}\right\}.$$

Für die Punktlage der Wertigkeit $\omega = 48$, also für den Symmetriepunkt O_h selbst, werden, wie bereits oben erwähnt, m und n durchwegs $= 1$, die Zähligkeit $\frac{\mathfrak{z}}{\omega}$ somit $= 1$. Für irgendeine andere einfache Form in O_h ist die Symmetrieformel leicht wie folgt abzuleiten. Für Flächenlagen kommen bekanntlich nur Symmetriebedingungen C_1, C_2, C_3, C_4, C_6, C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}, C_s in Frage und in O_h wegen des Vorhandenseins der Spiegelebenen nur:

C_1 Wertigkeit $= 1$, $\frac{\mathfrak{z}}{\omega} = 48$, der soeben genannte Achtundvierzigflächner.

C_s Wertigkeit $= 2$, $\frac{\mathfrak{z}}{\omega} = 24$, Vierundzwanzigflächner als Tetrakishexaeder, Triakisoktaeder, Deltoidikositetraeder.

C_{2v} Wertigkeit $= 4$, $\frac{3}{\omega} = 12$, Rhombendodekaeder.

C_{3v} Wertigkeit $= 6$, $\frac{3}{\omega} = 8$, Oktaeder.

C_{4v} Wertigkeit $= 8$, $\frac{3}{\omega} = 6$, Würfel.

Die Symmetriebedingungen sind:

für Vierundzwanzigflächner $1\left[\frac{-2}{-2}\right] + 1\left[\frac{1}{1}\right]$,

für Rhombendodekaeder $1\left[\frac{2}{2}\right] + 1\left[\frac{-2}{-2}\right] + 1\left[\frac{-2}{-2}\right] + 1\left[\frac{1}{1}\right]$,

für Oktaeder $2\left[\frac{3}{3}\right] + 3\left[\frac{-2}{-2}\right] + 1\left[\frac{1}{1}\right]$,

für Hexaeder $2\left[\frac{4}{4}\right] + 1\left[\frac{2}{2}\right] + (2+2)\left[\frac{-2}{-2}\right] + 1\left[\frac{1}{1}\right]$.

Glieder der Symmetrieformel für den 48flächner, welche durch die Symmetriebedingung der Spezialform nicht tangiert werden, behalten in der Symmetrieformel der Spezialform die Kennziffern m, sie erhalten jedoch als Exponenten die Werte $\frac{3}{\omega m}$ statt $\frac{3}{m}$; gleiches gilt für das Glied $\left[\frac{1}{1}\right]$. Glieder mit Operationen, die Flächen in sich selbst überführen, werden (siehe bereits Seite 337) vom allgemeinen Charakter $f_1^{n'} f_m^{n''}$, wobei $1 \cdot n' + mn'' = \frac{3}{\omega}$. Man kann n' und n'' leicht algebraisch bestimmen, z.B. folgendermaßen:

Tetrakishexaeder, mit Symmetriebedingung C_s der Hauptsymmetrieebenen. Für die 24 Flächen stehen nur 3 Spiegelebenen zur Verfügung, daher $3n' = 24$; da andererseits $1n' + 2n'' = 24$, wird $n' = 8$, $n'' = 8$, somit das Glied zu $f_1^8 f_2^8 = 3\left[\frac{-2}{-2}\right]_1^8 \left[\frac{-2}{-2}\right]_2^8$.

Triakisoktaeder und Deltoidikositetraeder mit C_s der Nebensymmetrieebenen. Für die 24 Flächen stehen 6 SE zur Verfügung. $6n' = 24$, $n' = 4$, $n'' = 10$. Somit wird statt $6 f_2^{24}$ resultieren $6 f_1^4 f_2^{10} = 6\left[\frac{-2}{-2}\right]_1^4 \left[\frac{-2}{-2}\right]_2^{10}$.

Für das Rhombendodekaeder gelten einerseits $3n' = 12$ und (Nebensymmetrieebenen) $6n' = 12$, so daß Glieder auftreten wie $3\left[\frac{-2}{-2}\right]_1^4 \left[\frac{-2}{-2}\right]_2^4 + 6\left[\frac{-2}{-2}\right]_1^2 \left[\frac{-2}{-2}\right]_2^5$, ferner für die Nebenachsen $6\left[\frac{2}{2}\right]_1^2 \left[\frac{2}{2}\right]_2^5$.

Für die Symmetriebedingung der Oktaederfläche C_{3v} (SE = Nebensymmetrieebenen) leitet man für diese Nebensymmetrieebenen in der Symmetrieformel ab: $6n' = 3 \cdot 8 = 24$, $n' = 4$, $n'' = 2$ usw. Beachtet man noch, daß, wenn auf einer Fläche $\left[\frac{m}{m}\right]$ senkrecht steht, ein $f_2^1 f_m^{n'}$ mit $2 \cdot 1 + n'm = \frac{3}{\omega}$ resultiert, so lassen sich für jede Punktsymmetriegruppe die Symmetrieformeln der Spezialformen leicht errechnen. Man erhält beispielsweise in O_h:

Würfel: $$1/48\ \Big\{3\Big\{2\left[\frac{4}{4}\right]_1^2 \left[\frac{4}{4}\right]_4^1 + 2\left[\frac{\bar{4}}{\bar{4}}\right]_2^1 \left[\frac{\bar{4}}{\bar{4}}\right]_4^1 + \left[\frac{2}{2}\right]_1^2 \left[\frac{2}{2}\right]_2^2\Big\} + 3\left[\frac{-2}{-2}\right]_1^4 \left[\frac{-2}{-2}\right]_2^1 + 6\left[\frac{2}{2}\right]_2^3 + 6\left[\frac{-2}{-2}\right]_1^2 \left[\frac{-2}{-2}\right]_2^2 + 4\Big\{2\left[\frac{3}{3}\right]_3^2 + 2\left[\frac{\bar{6}}{\bar{6}}\right]_6^1\Big\} + \left[\frac{\bar{2}}{\bar{2}}\right]_2^3 + \left[\frac{1}{1}\right]_1^6\Big\}$$

Oktaeder: $$1/48\ \Big\{3\Big\{2\left[\frac{4}{4}\right]_4^2 + 2\left[\frac{\bar{4}}{\bar{4}}\right]_4^2 + \left[\frac{2}{2}\right]_2^4\Big\} + 3\left[\frac{-2}{-2}\right]_2^4 + 6\left[\frac{2}{2}\right]_2^4 + 6\left[\frac{-2}{-2}\right]_1^4 \left[\frac{-2}{-2}\right]_2^2 + 4\Big\{2\left[\frac{3}{3}\right]_1^2 \left[\frac{3}{3}\right]_3^2 + 2\left[\frac{\bar{6}}{\bar{6}}\right]_2^1 \left[\frac{\bar{6}}{6}\right]_6^1\Big\} + \left[\frac{\bar{2}}{2}\right]_2^4 + \left[\frac{1}{1}\right]_1^8\Big\}.$$

Aber auch die Symmetrieformel irgendeiner *Kombination von einfachen Punktnern oder Flächenformen* in irgendeiner Punktsymmetriegruppe ist sofort ableitbar. Es müssen nur (bei unverändert bleibenden Zahlenkoeffizienten) die entsprechenden f-Glieder miteinander multipliziert werden, wobei bei gleichem m eine Addition der Exponenten statthat. So ergibt die Kombination Würfel + Oktaeder (z.B. das Kubooktaeder):

$$1/48\ \Big\{3\Big\{2\left[\frac{4}{4}\right]_1^2 \left[\frac{4}{4}\right]_4^3 + 2\left[\frac{\bar{4}}{\bar{4}}\right]_2^1 \left[\frac{\bar{4}}{\bar{4}}\right]_4^3 + \left[\frac{2}{2}\right]_1^2 \left[\frac{2}{2}\right]_2^6\Big\} + 3\left[\frac{-2}{-2}\right]_1^4 \left[\frac{-2}{-2}\right]_2^5 + 6\left[\frac{2}{2}\right]_2^7 + 6\left[\frac{-2}{-2}\right]_1^6 \left[\frac{-2}{-2}\right]_2^4 + 4\Big\{2\left[\frac{3}{3}\right]_1^2 \left[\frac{3}{3}\right]_3^4 + 2\left[\frac{\bar{6}}{\bar{6}}\right]_2^1 \left[\frac{\bar{6}}{\bar{6}}\right]_6^2\Big\} + \left[\frac{\bar{2}}{\bar{2}}\right]_2^7 + \left[\frac{1}{1}\right]_1^{14}\Big\}.$$

Dabei ist jetzt sinngemäß jedes Produkt $f_{m'}^{n'} f_{m''}^{n''}$ (bzw. bei Einzelgliedern f_m^n) so beschaffen, daß $m' \cdot n' + m'' \cdot n'' = m \cdot n = 6 + 8 = 14$ ist. Man kommt aus der Anschauung heraus zur gleichen Formel, wenn die 14 Flächen, ohne Rücksicht auf ihre Gleichwertigkeit, den einzelnen Symmetrieoperationen unterworfen werden, die Drehung um 90° führt z. B. 2 Flächen in sich selbst und 12 Flächen in 3 Viererzyklen in sich über. Indem man an Stelle der [ ]-Zyklen wieder kurzweg f schreibt und ohne Rücksicht auf Gleichwertigkeit f-Glieder mit gleichem Kennziffern- und Exponentenaufbau addiert, vereinfacht sich die Symmetrieformel des Kubooktaeders zu

$$1/48\ \{6 f_1^2 f_4^3 + 6 f_2^1 f_4^3 + 3 f_1^2 f_2^6 + 3 f_1^4 f_2^5 + 6 f_1^6 f_2^4 + 8 f_1^2 f_3^4 + 8 f_2^1 f_6^2 + 7 f_2^7 + 1 f_1^{14}\}.$$

Das Wesentliche ist, daß, wie im zweiten Teil gezeigt wird, mit diesen Symmetrieformeln gerechnet werden kann, so daß sich mathematisch alle Aufgaben der Formenvieldeutigkeiten, der Formenänderung bei Abbau der Symmetrieelemente und der Isomerie spielend lösen lassen. An sich scheinen die Symmetrieformeln zunächst etwas unhandlich zu sein, aber sie stellen die einzig konsequente Formulierung der Deckoperationen dar und sind für irgendeine Punktsymmetriegruppe oder irgendeine zu einer solchen gehörigen Punkt-, Geraden- oder Flächenverteilung sofort aufstellbar[1].

2. *Das Rechnen mit den Symmetrieformeln*

Ist ein Polyeder mit einer bestimmten Flächenzahl oder eine endliche Punktkonfiguration gegeben, so läßt sich zunächst die Symmetrie der Punktgruppe bestimmen, die bei prinzipiell gleichbleibender Konstellation der geometrischen Elemente (Flächen oder Punkte) die maximal mögliche, räumlich geometrisch deutbare Symmetrie aufweist[2]. Hiebei können die geometrischen Elemente alle gleichwertig sein (dann gehören sie *einer* einzigen einfachen Form an), oder sie können eine Kombination verschiedener einfacher Formen bilden. Die Symmetrieformel für diese Maximalsymmetrie ist nach den Erörterungen im ersten Abschnitt sofort aufstellbar. Unabhängig von der symmetriegemäßen Gleichwertigkeit, können wir jedoch einzelne der geometrischen Elemente als

[1] Wir würden nach den erläuterten Grundsätzen

$$1/12\left(2\left[\frac{\bar{6}}{\bar{6}}\right]+2\left[\frac{3}{3}\right]+3\left[\frac{-2}{-2}\right]+3\left[\frac{2}{2}\right]+\left[\frac{\bar{2}}{\bar{2}}\right]+\left[\frac{1}{1}\right]\right)$$

das *Grundskelett* der Symmetrieformel der Punktsymmetriegruppe D_{3d} nennen. Wir können jedoch weitergehen und eine *Symmetrieformel aufstellen, die alle denkbaren Kombinationen von Flächenformen der Kristallklasse D_{3d} enthält.* Es seien:

n = Anzahl der Pinakoide; n kann nur 0 oder 1 sein.
n' = Anzahl der Rhomboeder oder als Grenzform des Prismas $\{10\bar{1}0\}$. $n' = 0$ oder irgendeine ganze positive Zahl.
n'' = Anzahl der Prismen $\{11\bar{2}0\}$ mit $n'' = 0$ oder 1.
n''' = Anzahl der Skalenoeder und der dazugehörigen Grenzformen: dihexagonale Prismen und hexagonale Dipyramiden. $n''' = 0$ oder irgendeine ganze positive Zahl.

Dann enthält nachstehende Formel alle möglichen Kombinationen in der Kristallklasse D_{3d}.

$$1/12\left\{2\left[\frac{\bar{6}}{\bar{6}}\right]_2^{n}\left[\frac{\bar{6}}{\bar{6}}\right]_6^{(n'+n''+2n''')}+2\left[\frac{3}{3}\right]_1^{2n}\left[\frac{3}{3}\right]_3^{(2n'+2n''+4n''')}+\right.$$
$$3\left[\frac{-2}{-2}\right]_1^{(2n+2n')}\left[\frac{-2}{-2}\right]_2^{(2n'+3n''+6n''')}+$$
$$3\left[\frac{2}{2}\right]_1^{2n''}\left[\frac{2}{2}\right]_2^{(n+2n''+3n'+6n''')}+$$
$$\left.\left[\frac{\bar{2}}{\bar{2}}\right]_2^{(n+3n'+3n''+6n''')}+\left[\frac{1}{1}\right]_1^{(2n+6n'+6n''+12n''')}\right\}$$

Die Kombination eines Rhomboeders mit einem Skalenoeder ergibt $n = 0$, $n' = 1$, $n'' = 0$, $n''' = 1$, also:

$$1/12\left\{2\left[\frac{\bar{6}}{\bar{6}}\right]_6^{3}+2\left[\frac{3}{3}\right]_3^{6}+3\left[\frac{-2}{-2}\right]_1^{2}\left[\frac{-2}{-2}\right]_2^{8}+3\left[\frac{2}{2}\right]_2^{9}\right.$$
$$\left.+\left[\frac{\bar{2}}{\bar{2}}\right]_2^{9}+\left[\frac{1}{1}\right]_1^{18}\right\}.$$

[2] Die aus $1/3\,(2f_3^1+f_1^3)\;1/3\,(2f_3^1+f_1^3)$ hervorgehende Symmetrieformel $1/9\;(4f_3^2+4f_3^1f_1^3+f_1^6)$ (Symmetrieformel also neunter Ordnung) ist z. B. als *einfache* Punktsymmetriegruppe nicht deutbar, sondern nur als Kombination zweier Punktsymmetriegruppen C_3. Obschon formal auch für derartige Formeln die nachfolgenden Berechnungen Gültigkeit haben, fallen sie zunächst außer Betracht.

«gleichartig» bezeichnen, sie z. B. bei Punktkonfigurationen einer chemisch gleichbenannten Elementart zuordnen. Es sind dann drei Fälle unterscheidbar:

1. Die gleichartigen Elemente sind zugleich auch symmetriegemäß gleichwertig, die Elementenverteilung liefert eine *symmetriegerechte Struktur.*

2. Die gleichartigen Elemente enthalten symmetriegemäß ungleichwertige, die Verteilung gleichartiger Elemente entspricht einer *Überstruktur.*

3. Symmetriegemäß gleichwertige Elemente zerfallen in ungleichartige, es bildet sich eine *Unterstruktur*[1].

Dadurch wird das Problem der Vieldeutigkeit in seiner ganzen Breite umfaßt. Wir können zunächst für eine gegebene Konfiguration, ausgehend von der Maximalsymmetrie, durch Abbau der Symmetrieelemente die *Bauschalformeln aller symmetriegerechten Strukturen* ableiten und untersuchen, ob durch den Abbau neue Freiheitsgrade der Lage der geometrischen Elemente entstehen. Ist z. B. ein oktaedrisches Koordinationsschema (Würfel als Koordinationspolyeder) gegeben, so ist die Maximalsymmetrie O_h, die zugehörige Symmetrieformel ist bereits in I abgeleitet worden. Alle 8 Punkte sind einander gleichwertig. Frage: In welchen Punktsymmetriegruppen (bzw. Kristallklassen) bleiben bei prinzipiell gleicher Lage die 8 Punkte gleichwertig und was für Deformationsmöglichkeiten kommen in den einzelnen Symmetriegruppen neu hinzu? Die Antwort lautet: Als diesbezügliche Punktsymmetriegruppen kommen nur diejenigen Untergruppen der Maximalsymmetriegruppe in Betracht, deren Ordnung 8 oder ein Vielfaches von 8 ist. Im ersteren Falle handelt es sich um Punkte allgemeinster Lage (C_1) mit drei Freiheitsgraden, im zweiten Falle um Punkte mit besonderer Symmetriebedingung, die auch den Freiheitsgrad bestimmt. Das ergibt für den oktaedrischen Achtpunktner sofort folgende Möglichkeiten (Bezeichnungen siehe NIGGLI, Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie I. 3. Auflage, 1940):

Symmetriegruppe							
O_h	O	T_h	D_{4h}	D_4	C_{4h}	$D_{2d}(N)$	$D_{2h}(H)$
Symmetriebedingung							
C_{3v}	C_3	C_3	C_s	C_1	C_1	C_1	C_1

Die Symmetrieformeln sind direkt aufstellbar.

Wie kann sich nun durch Abbau der Symmetrieelemente von O_h (selbständige Untergruppenbildung) die Symmetrie weiterhin verändern, jedoch derart, daß nicht mehr alle 8 Punkte einander gleichwertig

[1] Man erkennt, daß es sich um häufige Probleme der Kristallchemie handelt: Teilchen des gleichen Elementensymbols sind gleichwertig oder ungleichwertig, es können sich aber auch für viele Probleme ungleiche Elemente (z. B. in Mischkristallen) gleichwertig verhalten.

bleiben? Da die Maximalsymmetrie keine Operationen enthält, die 7 oder 5 gleichwertige Punkte schafft, 8 auch nicht in 6+1+1 oder 3+3+2 oder 4+3+1... aufzuspalten vermag und da keine Digyren durch die Punkte selbst gehen, die Symmetrieebenen aber keine oder 4 Punkte ineinander überführen, kommen als Aufteilungen der acht Elemente des Oktaeder-Pseudooktaeders in gleichwertige Elemente nur folgende Gruppierungen in Frage:

6+2, 4+4, 4+2+2, 3+3+1+1, 2+2+2+2,
2+2+1+1+1+1, 1+1+1+1+1+1+1+1.

Wiederum lassen sich für die einzelnen Fälle die symmetriegerechten Symmetrieformeln und zugeordneten Punktsymmetriegruppen finden. Tabelle 2 enthält das leicht ableitbare Resultat. Sie enthält die 33 möglichen verschiedenen Symmetrieformeln eines oktaedrischen bzw. pseudooktaedrischen Körpers[1]; gerade das, was der Kristallograph braucht, wenn er einen derartigen Körper zu diagnostizieren hat, wobei die Beziehungen zu den Winkelgrößen und Winkelzusammengehörigkeiten leicht ableitbar sind. Es sind dies aber auch die 33 Möglichkeiten der Symmetrie eines Koordina-

[1] Siehe darüber P. NIGGLI, Isomerien und Substitutionen, I. Molekulare Konfigurationen. Helv. chim acta 29 (1946) 991-1022.

Tabelle 2

Vieldeutigkeit einer oktaedrischen Figur (bzw. der 8 Punkte eines Koordinationswürfels)

Symmetrie	Zusammenhang aus n Punkten	Wertigkeit ω der n-Punktner	$\left[\frac{4}{4}\right]^2_4$	$\left[\frac{\bar 4}{4}\right]^2_4$	$\left[\frac{2}{2}\right]^4_2$	$\left[\frac{-2}{-2}\right]^4_2$	$\left[\begin{matrix}2\\2\end{matrix}\right]^4_2$	$\left[\frac{-2}{-2}\right]^4_1$ $\left[\frac{-2}{-2}\right]^4_1$	$\left[\frac{3}{3}\right]^2_1$ $\left[\frac{3}{3}\right]^2_3$	$\left[\frac{\bar 6}{\bar 6}\right]^1_2$ $\left[\frac{\bar 6}{\bar 6}\right]^1_6$	$\left[\frac{\bar 2}{2}\right]^4_2$	$\left[\frac{1}{1}\right]^1_8$
O_h	8	6	6	6	3	3	6	6	8	8	1	1
O	8	3	6	—	3	—	6	—	8	—	—	1
T_h	8	3	—	—	3	3	—	—	8	8	1	1
D_{4h}	8	2	2	2	1+2	1+2	2	2	—	—	1	1
D_4	8	1	2	—	1+2	—	2	—	—	—	—	1
C_{4h}	8	1	2	2	1	1	—	—	—	—	1	1
$D_{2d}(N)$	8	1	—	2	1	2	2	—	—	—	—	1
$D_{2h}(H)$	8	1	—	—	1+1+1	1+1+1	—	—	—	—	1	1
T_d	4+4	6, 6	—	6	3	—	—	6	8	—	—	1
T	4+4	3, 3	—	—	3	—	—	—	8	—	—	1
D_{2d} (H)	4+4	2, 2	—	2	1+2	—	—	2	—	—	—	1
S_4	4+4	1, 1	—	2	1	—	—	—	—	—	—	1
$D_2(H)$	4+4	1, 1	—	—	1+1+1	—	—	—	—	—	—	1
$D_2(N)$	4+4	1, 1	—	—	1	—	1+1	—	—	—	—	1
C_{4v}	4+4	2, 2	2	—	1	2	—	2	—	—	—	1
C_4	4+4	1,1	2	—	1	—	—	—	—	—	—	1
$D_{2h}(N)$	4+4	2, 2	—	—	1	1	2	2	—	—	1	1
$C_{2v}(H)$	4+4	1, 1	—	—	1	1+1	—	—	—	—	—	1
$C_{2h}(H)$	4+4	1, 1	—	—	1	1	—	—	—	—	1	1
$C_{2v}(M)$	4+2+2	1, 2, 2	—	—	1	1	1	—	—	—	—	1
$C_{2h}(N)$	4+2+2	1, 2, 2	—	—	—	—	1	1	—	—	1	1
D_{3d}	6+2	2, 6	—	—	—	—	3	3	2	2	1	1
C_{3i}	6+2	1, 3	—	—	—	—	—	—	2	2	1	1
D_3	6+2	1, 3	—	—	—	—	3	—	2	—	—	1
C_{3v}	3+3+1+1	2, 2, 6, 6	—	—	—	—	—	3	2	—	—	1
C_3	3+3+1+1	1, 1, 3, 3	—	—	—	—	—	—	2	—	—	1
$C_{2v}(N)$	2+2+2+2	2, 2, 2, 2	—	—	1	—	—	1+1	—	—	—	1
$C_2(H)$	2+2+2+2	1, 1, 1, 1	—	—	1	—	—	—	—	—	—	1
$C_2(N)$	2+2+2+2	1, 1, 1, 1	—	—	—	—	1	—	—	—	—	1
$C_s(H)$	2+2+2+2	1, 1, 1, 1	—	—	—	1	—	—	—	—	—	1
C_i	2+2+2+2	1, 1, 1, 1	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1
$C_s(N)$	2+2+1+1+1+1	1, 1, 2, 2, 2, 2	—	—	—	—	—	1	—	—	—	1
C_1	1+1+1+1+1+1+1+1	1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1

tionswürfels (bzw. Pseudowürfels) in der Stereochemie, die man zu kennen hat, will man die Zahl der Isomeren bei Substitutionen feststellen.

Bezeichnen wir mit X^p p *gleichwertige* Punkte des Symbols X, mit Y^q q *gleichwertige* Punkte des Symbols Y, usw. ($p > q > \ldots$), so sind die symmetriegerechten Aufteilungen des oktaedrischen Achtpunktners durch die Formeln:

$$X^8,\ X^6Y^2,\ X^4Y^4,\ X^4Y^2Z^2,\ X^3Y^3ZU,\ X^2Y^2Z^2U^2,\ X^2Y^2ZUVW,\ XYZUVWLK$$

gegeben und nach Tabelle 2 auf die einzelnen Punktsymmetriegruppen verteilbar.

In gleicher Weise, jedoch mit kleinen Buchstaben, können wir Gruppierungen *gleichartiger* Elemente bezeichnen, wobei jetzt, weil keine Rücksicht auf symmetriegerecht genommen wird, alle Aufteilungen der Zahl 8 in Einzelsummanden in Frage kommen, jedoch da definitionsgemäß x immer das Element in größter Anzahl sein soll, y das in zweitgrößter Zahl usw., nur 22 Fälle unterschieden werden, nämlich: x^8, x^7z, x^6y^2, x^6yz, x^5y^3, x^5y^2z, x^5yzu, x^4y^4, x^4y^3z, $x^4y^2z^2$, x^4y^2zu, x^4yzuv, $x^3y^3z^2$, x^3y^3zu, $x^3y^2z^2u$, x^3y^2zu, x^3yzuvw, $x^2y^2z^2u^2$, $x^2y^2z^2uv$, x^2y^2zuvw, $x^2yzuvwh$, $xyzuvwhk$. In C_1 ist nur $xyzuvwhk$ symmetriegerecht und alle anderen 21 Fälle stellen Überstrukturen dar.

Ist wie in C_1 jedes von den 8 Elementen grundsätzlich von jedem anderen verschieden, so sind in bezug auf die Aufeinanderfolge und gegenseitige Stellung $8! = 40320$ Möglichkeiten (Isomere) vorhanden; allgemein bei n Elementen $n!$ Sind unter den n Elementen p gleichartig und q gleichartig, so verringert sich die Isomerenzahl und wird zu $\frac{n!}{p!\,q!}$. Somit erhält man für C_1, d. h. die Symmetrieformel $\left[\frac{1}{1}\right]_1^8 = f_1^8$ folgende Tabelle 3.

Tabelle 3

Isomerenzahlen τ bei symmetriegerechter Struktur und bei Überstrukturen für das Pseudooktaeder in C_1

x^8	x^7y	x^6y^2	x^6yz	x^5y^3	x^5y^2z	x^5yzu	x^4y^4
$\frac{8!}{8!}$	$\frac{8!}{7!}$	$\frac{8!}{6!\,2!}$	$\frac{8!}{6!}$	$\frac{8!}{5!\,3!}$	$\frac{8!}{5!\,2!}$	$\frac{8!}{5!}$	$\frac{8!}{4!\,4!}$
1	8	28	56	56	168	336	70

x^4y^3z	$x^4y^2z^2$	x^4y^2zu	x^4yzuv	$x^3y^3z^2$	x^3y^3zu	$x^3y^2z^2u$
$\frac{8!}{4!\,3!}$	$\frac{8!}{4!\,2!\,2!}$	$\frac{8!}{4!\,2!}$	$\frac{8!}{4!}$	$\frac{8!}{3!\,3!\,2!}$	$\frac{8!}{3!\,3!}$	$\frac{8!}{3!\,2!\,2!}$
280	420	840	1680	560	1120	1680

x^3y^2zuv	x^3yzuvw	$x^2y^2z^2u^2$	$x^2y^2z^2uv$	x^2y^2zuvw	x^2yuvwh	$xyzuvwhk$
$\frac{8!}{3!\,2!}$	$\frac{8!}{3!}$	$\frac{8!}{2!\,2!\,2!\,2!}$	$\frac{8!}{2!\,2!\,2!}$	$\frac{8!}{2!\,2!}$	$\frac{8!}{2!}$	$8!$
3360	6720	2520	5040	10080	20160	40320

Wenn wir nun sagen, wir wollen die entsprechenden Isomerenzahlen einer Grundsymmetriegruppe der Ordnung $\mathfrak{z}$ ableiten, so ist dies gleichbedeutend mit der Feststellung: Isomere, die sich durch Deckoperationen der Grundsymmetriegruppe ineinander überführen lassen, werden nicht mehr voneinander unterschieden, sie sind isomergleich. Man erwartet daher vorerst, daß sich die Isomerenzahl gegenüber den für asymmetrisches Verhalten berechneten τ-Werten auf $\frac{\tau}{3} = t$ reduziert. Das gilt auch tatsächlich, wenn an sich alle n Elemente verschieden sind, so daß sich für den genannten Achtpunktner $xyzuvwhk$ sofort Tabelle 4 berechnen läßt.

Sind nun aber unter den n Elementen p gleichartige, so können alle oder einzelne davon so zueinander stehen, daß sie durch die Symmetrie der Grundsymmetriegruppe oder durch einzelne ihrer Symmetrieelemente in sich selbst übergeführt werden, also wirklich gleichwertig sind. Die Zahl dieser Konstellationen darf natürlich nicht durch $\mathfrak{z}$ dividiert werden, da die Deckoperationen der Gesamtsymmetrie oder einzelner Symmetrieelemente derselben nicht verschiedene Fälle

Tabelle 4

Isomerenzahlen t für $xyzuvwhk$ («oktaedrisch»)

Symmetrien	$\mathfrak{z}$ dieser Symmetrien	t, Isomerenzahl für $xyzuvwhk$
O_h	48	$\frac{40320}{48} = 840$
O, T_h, T_d	24	$\frac{40320}{24} = 1680$
T, D_{3d}	12	$\frac{40320}{12} = 3360$
D_{4h}	16	$\frac{40320}{16} = 2520$
D_4, D_{2d}, C_{4v}, C_{4h}, D_{2h}	8	$\frac{40320}{8} = 5040$
D_3, C_{3v}, C_{3i}	6	$\frac{40320}{6} = 6720$
C_4, S_4, D_2, C_{2v}, C_{2h} .	4	$\frac{40320}{4} = 10080$
C_3	3	$\frac{40320}{3} = 13440$
C_2, C_s, C_i	2	$\frac{40320}{2} = 20160$

ineinander überführen. Somit wird für bestimmte Symmetrien und Gruppierungen $t > \frac{\tau}{3}$, oder mit anderen Worten: für eine bestimmte Symmetrieoperation und Gruppierung wird $t = \frac{\tau + d}{3}$, und es bleibt die Aufgabe, für bestimmte Deckoperationen und Gruppierungen die d-Werte zu bestimmen. Liefert eine der Symmetrieoperationen der Grundsymmetriegruppe das Glied $f_{m'}^{n'} f_{m''}^{n''}$ als Beitrag zur Symmetrieformel, wobei $m'n' + m''n''$ gleich der Zahl der Punkte ist, so gliedert sich für diese Deckoperation die Gesamtpunktzahl in n' Gruppen von m' gleichwertigen und in n'' Gruppen von m'' gleichwertigen. Es entspricht z.B. $f_2^2 f_1^4$ beim oktaedrischen Achtpunktner der Gliederung $X^2 Y^2 ZUVW$. Die Ordnungszahl dieser Operation ist 2, sie entspricht ja $\left[\frac{-2}{-2}\right]_2^2 \left[\frac{-2}{-2}\right]_1^4$. Würde man jetzt die τ-Zahl für x^2x^2zuvw einfach durch 2 dividieren, um die Isomerenzahlen t bei der Symmetrie $C_s(N)$ zu erhalten, so würden auch die Anzahlen derjenigen Isomeren, die durch die Spiegelung in sich selbst übergeführt werden, zu Zweiergruppen zusammengefaßt. Das ist jedoch unzulässig. Diese Anzahl ist für $f_2^2 f_1^4 = 2!4!$, allgemein für die Deckoperationen $f_{m'}^{n'} f_{m''}^{n''} = n'!\,n''!$.

Um die als verschieden bezeichneten Isomere x^2y^2zuvw für $C_s(N)$ des Pseudooktaeders zu erhalten, ist daher zu $\frac{8!}{2!2!}$ wieder $2!4!$ zu addieren und erst die Gesamtsumme durch $z = 2$ zu dividieren. Man erhält somit für $C_s(N)$ und x^2y^2zuvw $t = \frac{\frac{8!}{2!2!} + 2!4!}{2} = \frac{\tau + d}{2} = 5064$. d der obigen Formel ist bei Vorhandensein eines Gliedes $f_{m'}^{2} f_{m''}^{4} = 2!4!$, allgemein bei Vorhandensein eines Gliedes $f_{m'}^{n'} f_{m''}^{n''}$ in der Grundsymmetrieformel $= n'! \cdot n''!$. Korrektionsglieder d kommen für $C_s(N)$ mit der Symmetrieformel $f_2^2 f_1^4 + f_1^8$ nur dann nicht in Frage, wenn lediglich *Unterstrukturen* auftreten, d.h. sofern in der Bauschalformel gleichartiger Elemente nicht mindestens x und y zweifach auftreten. Also ist für $xyzuvwhk$, $x^2yzuvwh$ und x^3yzuvw t kurzweg gegeben durch $\frac{\tau}{2}$, weil $d = 0$ ist. Sind *Überstrukturen* vorhanden, d.h. treten in gegebenen Fällen x oder y oder beide in höherer Potenz als x^2 und y^2 auf, so liefert die Operation $f_2^2 f_1^4$ in jedem Einzelfall besonders zu berechnende d-Werte. Ist z.B. $x^3y^2z^2\,u$ gegeben, während $f_2^2 f_1^4$ nur X^2Y^2ZUVW verlangt, so muß man überlegen, wie sich ein $x^3y^2z^2u$ auf ein X^2Y^2ZUVW bzw. $f_2^2 f_1^4$ verteilen läßt. Man erhält:

f_2^2	f_1^4	
x^2y^2	$xz^2u = \frac{2!4!}{2!} = 4! = 24$	verschiedene symmetrische Glieder
x^2z^2	$xy^2u = \frac{2!4!}{2!} = 4! = 24$	
y^2z^2	$x^3u = \frac{2!4!}{3!} = 8$	
	56	

wobei innerhalb f_2^2, ebenso innerhalb f_1^4 die Reihenfolge beliebig ist. Das Resultat ist im übrigen wie folgt verständlich: Da $x^2y^2 \mid xz^2u$ gegenüber $x^2y^2 \mid zuvw$ als Überstruktur in f_1^4 zwei gleiche Glieder hat, gibt dies nicht mehr $2!4!$ verschiedene symmetrische Glieder, sondern nur noch $\frac{2!4!}{2!}$, ebenso $y^2z^2 \mid x^3u$ nur noch $\frac{2!4!}{3!}$ Glieder. Im ganzen sind somit 56 d-Glieder hinzuzufügen, so daß für $C_s(N)$ mit der Symmetrie $f_1^8 + f_2^2 f_1^4$ die Isomerenzahl für $x^3y^2z^2u$ wird zu $t = \frac{\frac{8!}{3!2!2!} + 56}{2} = \frac{1680 + 56}{2} = 868$.

In analoger Weise würden für $f_2^2 f_1^4$ die d-Werte

	f_2^2	f_1^4		
bei x^3y^2zuv entsprechend	x^2y^2	$xzuv$	unverändert $2!\,4! = 48$, da beide Gruppen in sich normalen Bau haben.	
bei $x^3y^3z^2$ entsprechend	x^2y^2	$xyz^2 = \frac{2!4!}{2!} = 24$		$= 40$
	x^2z^2	$y^3x = \frac{2!4!}{3!} = 8$		
	y^2z^2	$x^3z = \frac{2!4!}{3!} = 8$		
bei x^5y^3 entsprechend	x^2x^2	$xy^3 = \frac{2!4!}{2!3!} = 4$		$= 12$
	x^2y^2	$x^3y = \frac{2!4!}{3!} = 8$		
bei x^7y entsprechend	x^2x^2	$x^3y = \frac{2!4!}{2!3!} = 4$		
bei x^8 entsprechend	x^2x^2	$x^4 = \frac{2!4!}{2!4!} = 1$		

Das allgemeine Gesetz ist leicht erkennbar und in jedem Fall ohne weiteres anwendbar. In leicht veränderter Form, ohne Symmetriebetrachtungen, haben übrigens bereits LUNN und SENIOR eine (im vorhergehenden Schema gewissermaßen vereinfachte) Subtraktionsregel angegeben. Es ist bemerkenswert, daß die so erhaltenen d-Werte gleich groß sind wie die Koeffizienten eines charakteristischen Polynoms. So ist bei der Symmetrie $f_2^2 f_1^4$ der d-Wert für $x^3y^3z^2$ gleich der Zahl der Glieder $x^3y^3z^2$, die beim Ausrechnen von $(x^2 + y^2 + z^2 + u^2 + \cdots)^2\ (x + y + z \cdots)^4$ resultieren. Für f_1^8 folgt dies direkt aus dem polynomischen Lehrsatz, wonach der Koeffizient für ein Glied $x^3y^3z^2 = \frac{8!}{3!3!2!}$, und auch für Produkte von Summenpotenzen ist das vorgezeigte Verfahren demjenigen analog, das man bei dessen Ausrechnung einschlagen kann.

Ist z.B. entsprechend $f_2^2 f_1^4$ gegeben $(x^4 + y^2 + z^2 \ldots)^2$ $(x + y + z + u + v \ldots)^4$, so kann an ein Produkt $x^3y^3z^2$ das erste Glied nur liefern: x^2y^2, x^2z^2, y^2z^2, so daß für das zweite Glied bleiben xyz^2, xy^3, x^3y. Die drei Fälle des

Tabelle 5

d-Werte für verschiedene Einzelsymmetrieoperationen des oktaederähnlichen Achtpunktners

	x^8	$x^7 y$	$x^6 y^2$	$x^6 yz$	$x^5 y^3$	$x^5 y^2 z$	$x^5 y zu$	$x^4 y^4$	$x^4 y^3 z$	$x^4 y^2 z^2$	$x^4 y^2 zu$	$x^4 yz uv$	$x^3 y^3 z^2$	$x^3 y^3 zu$	$x^3 y^2 z^2u$	$x^3 y^2 zu v$	$x^3 yz uv w$	$x^2 y^2 z^2 u^2$	$x^2 y^2 z^2 uv$	$x^2 y^2 zu vw$	$x^2 yz uv wh$	$xy zu vw hk$
f_1^8	1	8	28	56	56	168	336	70	280	420	840	1680	560	1120	1680	3360	6720	2520	5040	10080	20160	40320
f_4^2	1	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
$f_6^1 f_2^1$	1	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$f_3^2 f_1^2$	1	2	1	2	2	—	—	4	4	—	—	—	2	4								
f_2^4	1	—	4	—	—	—	—	6	—	12	—	—	—	—	—	—	—	24	—	—	—	—
$f_2^2 f_1^4$	1	4	8	12	12	20	24	14	28	32	36	24	40	48	56	48	—	72	72	48	—	—

Tabelle 6

Symmetrieformeln und Koeffizienten der Einzelglieder für den oktaederähnlichen Achtpunktner

	f_1^8	f_4^2	$f_6^1 f_2^1$	$f_3^2 f_1^2$	f_2^4	$f_2^2 f_1^4$	Ordnung	
O_h	1	12	8	8	13	6	48	Achtpunktner ohne Freiheitsgrad
O	1	6		8	9		24	oktaedrisches Schema
T_h	1		8	8	7		24	
T_d	1	6		8	3	6	24	Zwei Vierpunktner als Tetraeder
T	1			8	3		12	
D_{4h}	1	4			9	2	16	Achtpunktner, tetrag. Dipyramide
D_4	1	2			5		8	Achtpunktner, tetr. Dipyramide
$D_{2d}(N)$	1	2			5		8	
$D_{2d}(H)$	1	2			3	2	8	Zwei Vierpunktner, tetr. Disphenoide
C_{4v}	1	2			3	2	8	Zwei Vierpunktner, tetr. Pyramiden
C_{4h}	1	4			3		8	Achtpunktner, tetr. Dipyramide
C_4	1	2			1		4	Zwei Vierpunktner, tetrag. Pyramiden
S_4	1	2			1		4	Zwei Vierpunktner, tetrag. Disphenoide
$D_{2h}(H)$	1				7		8	Achtpunktner, rhomb. Dipyramide
$D_{2h}(N)$	1				5	2	8	Zwei Vierpunktner, rhomb. Prismen
D_{3d}	1		2	2	4	3	12	Sechs- und Zweipunktner
C_{3i}	1		2	2	1		6	Rhomboeder und Pinakoid
D_3	1			2	3		6	
C_{3v}	1			2		3	6	Zwei Drei- und zwei Einpunktner, trig. Pyramiden und Pedien
$D_2(H)$	1				3		4	Zwei Vierpunktner als rhombische Disphenoide
$D_2(N)$	1				3		4	oder Prismen
$C_{2v}(H)$	1				3		4	Zwei Vierpunktner als rhomb. Pyramiden
$C_{2h}(H)$	1				3		4	Zwei Vierpunktner als monokline Prismen
$C_{2v}(N)$	1				1	2	4	Vier Zweipunktner als Domen
$C_{2v}(M)$	1				2	1	4	Ein Vierpunktner (Prisma) + zwei Zweipunktner (Domen)
$C_{2h}(N)$	1				2	1	4	Ein Vierpunktner (Prisma) + zwei Zweipunktner (Domen)
C_3	1			2			3	Zwei Dreipunktner (Pyramiden) + zwei Einpunktner (Pedien)
$C_2(H)$	1				1		2	Vier Zweipunktner (Sphenoide)
$C_2(N)$	1				1		2	Vier Zweipunktner (Sphenoide und Pinakoide)
$C_s(H)$	1				1		2	Vier Zweipunktner (Domen)
C_i	1				1		2	Vier Zweipunktner (Pinakoide)
$C_s(N)$	1					1	2	Zwei Zweipunktner (Domen) + vier Einpunktner (Pedien)
C_1	1						1	Acht Einpunktner (Pedien)

ersten Gliedes treten mit den Koeffizienten 2! auf $= \frac{2!}{\left(\frac{2}{2}\right)!\left(\frac{2}{2}\right)!}$, da sich bereits die Grundglieder im Quadrat befinden, also nicht durch 2!2!, sondern $\left(\frac{2}{2}\right)!\ \left(\frac{2}{2}\right)!$ zu dividieren ist. Die drei Fälle des zweiten Gliedes ergeben respektive $\frac{4!}{2!}, \frac{4!}{3!}, \frac{4!}{3!}$, so daß $d = \frac{4!\,2!}{2!} + \frac{4!\,2!}{3!}\ \frac{4!\,2!}{3!} = 40$. Bei x^6y^3 liefert das erste Glied von $(x^2+y^2+z^2\ldots)^2$ $(x+y+z+u+v\ldots)^4$ entweder x^4 mit dem Koeffizienten $\frac{2!}{\left(\frac{4}{2}\right)!} = 1$ oder x^2y^2 mit dem Koeffizienten $\frac{2!}{\left(\frac{2}{2}\right)!\left(\frac{2}{2}\right)!} = 2!$, dazu entweder xy^3 mit $\frac{4!}{3!}$ oder x^3y mit $\frac{4!}{3!}$. Somit $d = \frac{2!\,4!}{2!\,3!} + \frac{2!\,4!}{3!} = 12$, usw.

Rein mathematisch und ohne die Anschauung zu Hilfe zu nehmen, lassen sich somit bei Vorhandensein irgendeiner Symmetrieoperation die d-Werte und damit für ein gegebenes Schema bei gegebener Symmetrie die Isomerenzahlen bestimmen. So enthält Tabelle 5 für die Einzeloperationen eines aus dem Oktaeder ableitbaren Achtpunktners oder Achtflächners die d-Glieder bei verschiedenen Gruppierungen der 8 Elemente nach ihrer Gleichartigkeit. Da für die Berechnungen nur die m- und n-Werte der Symmetrieglieder in Frage kommen, wird bei Auftreten verschiedener Deckoperationen nicht mehr zwischen $\left[\frac{2}{2}\right]_m^n, \left[\frac{-2}{-2}\right]_m^n, \left[\frac{\bar{2}}{\bar{2}}\right]_m^n$ oder zwischen $\left[\frac{4}{4}\right]_m^n$ und $\left[\frac{\bar{4}}{\bar{4}}\right]_m^n$ usw. unterschieden, also z. B.

$$1\left[\frac{2}{2}\right]_2^4 + 1\left[\frac{2}{2}\right]_2^4 + 1\left[\frac{2}{2}\right]_2^4 + 1\left[\frac{-2}{-2}\right]_2^4 + 1\left[\frac{-2}{-2}\right]_2^4 + 1\left[\frac{-2}{-2}\right]_2^4 + 1\left[\frac{\bar{2}}{\bar{2}}\right]_2^4$$

zu $7f_2^4$ zusammengefaßt, wie in den Seite 341 erwähnten generalisierten Formeln.

Die Tabelle 6 enthält die derart vereinfachten Symmetrieformeln für die möglichen Punktsymmetrien des gleichen Falles eines Oktaeder-Pseudooktaederschemas. Angegeben sind die Koeffizienten der Glieder der verschiedenen Symmetrieformeln. Indem man bei gegebener Symmetrie die Zahlen der Tabelle 5 mit denen der entsprechenden Kolonnen der Tabelle 6 multipliziert und die erhaltenen Produkte addiert, erhält man d und damit t, d. h. die Zahl der Isomeren, die durch Deckoperationen der vorausstehenden Symmetriegruppe nicht ineinander überführbar sind. Ein Beispiel diene zur weitern Veranschaulichung und zur Ableitung neuer Gesetze.

Die verallgemeinerte Symmetrieformel von 1+1++3+3 Punkten pseudooktaedrischer Anordnung in C_{3v} lautet: $1/6\,(f_1^8+2f_3^2f_1^2+3f_2^2f_1^4)$. Für x^4y^4 erhält man somit $t = \frac{\frac{8!}{4!\,4!} + 2\cdot 4 + 3\cdot 14}{6} = \frac{70+50}{6} = 20$. Zugleich bedeutet dies, daß in den 70 Isomeren des Oktaeder-Pseudooktaederschemas vom Typus x^4y^4 Konfigurationen stecken, die durch Symmetrieoperationen, wie sie bei dieser Anordnung C_{3v} zukommen, ineinander übergeführt werden. Man kann also 70 nicht einfach durch $\mathfrak{z}$ von $C_{3v}=6$ dividieren, sondern muß zuerst ein Korrektionsglied von $d=50$ hinzufügen. Zu einer bestimmten Anzahl a in bezug auf die Symmetrieoperationen von C_{3v} nicht symmetriegerecht gelegene Konfigurationen x^4y^4 kommen solche hinzu, die *total* oder *partiell* symmetriegerecht sind (total sind sie, wenn ihnen die Gesamtsymmetrie C_{3v} zukommt, partiell, wenn sie nur nach einzelnen Symmetrieelementen von C_{3v} [z. B. einer Spiegelebene] symmetriegerecht sind). Für C_{3v} kommen als selbständige Untergruppen in Frage:

	C_{3v}	C_s	C_1
Wertigkeit	6	2	$1 = \omega', \omega'', \omega'''$
Zähligkeit	1	3	$6 = \frac{\mathfrak{z}}{\omega} = \frac{6}{\omega}$ entsprechend $\frac{6}{\omega'}\ \frac{6}{\omega''}\ \frac{6}{\omega'''}$.

Besitzt eine Konfiguration x^4y^4 die Symmetrie C_{3v}, so ist sie total symmetriegerecht, besitzt sie die Symmetrie C_s (mit einer SE der Lage der SE in C_{3v} der Ausgangsgruppe), so ist sie partiell symmetriegerecht, C_1 entspricht asymmetrischer Verteilung in bezug auf die Symmetrieelemente C_{3v}, ist also nicht symmetriegerecht.

Sind neben a nicht symmetriegerechten b partiell symmetriegerechte und c totalsymmetriegerechte Konfigurationen vorhanden, so muß sich das Korrekturglied d zusammensetzen aus $\left(\mathfrak{z} - \frac{\mathfrak{z}}{\omega'}\right)c + \left(\mathfrak{z} - \frac{\mathfrak{z}}{\omega''}\right)b = d$, weil Überführungen erfolgen, die den Wertigkeiten der total oder partiell symmetriegerechten Konfigurationen entsprechen und die nicht zu verschiedenen Isomeren führen. Das ergibt im gegebenen Fall

$$5c + 3b = 50.$$

Andererseits gilt: $a+b+c=20$

$$\frac{\mathfrak{z}}{1}\,a + \frac{\mathfrak{z}}{\omega''}\,b + \frac{\mathfrak{z}}{\omega'}\,c = 70 = 6a + 3b + 1c.$$

Daraus berechnen sich $a=6$, $b=10$, $c=4$, was bedeutet: in den 20 Isomeren x^4y^4 der Pseudooktaederkonfiguration der Symmetrie C_{3v} sind 6 Isomere, die keine der Symmetrieoperationen von C_{3v} aufweisen, 10, die nach einer Spiegelebene von C_{3v} symmetrisch gebaut sind, und 4, denen die Symmetrie C_{3v} selbst zukommt. Würde die Konfiguration metrisch die kubische Symmetrie oder eine höhere Symmetrie als C_{3v} beibehalten haben, so könnten unter den 20 Isomeren (selbst unter den 6 nicht symmetriegerechten) noch Konfigurationen enthalten sein, die an sich symmetrisch gebaut erscheinen (z. B. nach einer Tetragyre). Sie sind es jedoch in bezug auf C_{3v} nicht, da die betreffenden Deckoperationen in C_{3v} selbst fehlen.

Kennt man nun für C_{3v} die Zahl der Isomere und ihre Verteilung auf verschiedene $\pm$ symmetriegerechte Arten, so ist auch sofort die Isomerenzahl für x^4y^4 in C_3 ableitbar. Es fallen in C_3 die Spiegelebenen als Symmetrieelemente und Deckoperationen weg. Die 4 c erhalten die Symmetrie C_3, die 10 b die Symmetrie C_1, die 6 a behalten ihre Symmetrie C_1. Allein die 6 a sind nun in enantiomorphen, nicht mehr als gleichwertig zu bezeichnenden Varianten darstellbar, während die 4 c und 10 b, weil sie in sich spiegelbildlich sind, zu keinen enantiomorphen Ausbildungen Veranlassung geben. Daher ist t für x^4y^4 in $C_3 = 4 + 10 + 6 + 6 = 26$, entsprechend $t = \frac{70+8}{3} = 26$, $3a + \frac{3}{3}c = 70$, $a + c = 26$, $b = 0$.

Ein weiteres Beispiel zur Illustration: Gegeben ist bei oktaedrischem Koordinationsschema und der Ausgangssymmetrie O die Konfiguration x^5y^3. Folgende Deckoperationen kommen in Betracht: $f_1^8 + 6f_4^2 + 8f_3^2f_1^2 + 9f_2^4$.

Für x^5y^3 liefert nur $f_3^2f_1^2$ einen Beitrag d von $\frac{2!\,2!}{2!} = 2$.

Für $8f_3^2f_1^2$ somit $d = 8 \cdot 2 = 16$.

$$\text{Zahl der Isomeren} = \frac{\frac{8!}{5!\,3!} + 16}{24} = \frac{56+16}{24} = 3.$$

Als Untersymmetrien von O für x^5y^3 kommen, da 8 oder 6 gleichartige Elemente fehlen, höchstens in Betracht:

C_1 Wertigkeit = 1, Zähligkeit in $O = \frac{24}{1} = 24$ in Anzahl a;

C_2 Wertigkeit = 2, Zähligkeit in $O = \frac{24}{2} = 12$ in Anzahl b;

C_3 Wertigkeit = 3, Zähligkeit in $O = \frac{24}{3} = 8$ in Anzahl c.

Tabelle 7

Isomerenzahlen der oktaederähnlichen Achtpunktner

(Hexaeder als Koordinationspolyeder, Oktaedernormalen als Koordinationsrichtungen)

	x^8	x^7y	x^6y^2	x^6yz	x^5y^3	x^5y^2z	x^5yzu	x^4y^4	x^4y^3z	$x^4y^2z^2$	x^4y^2zu	x^4yzuv	$x^3y^3z^2$	x^3y^3zu	$x^3y^2z^2u$	x^3y^2zuv	x^3yzuvw	$x^2y^2z^2u^2$	$x^2y^2z^2uv$	x^2y^2zuvw	$x^2yzuvwh$	$xyzuvwhk$
O_h	1	1	3	3	3	6	10	6	10	16	22	38	17	30	42	76	140	68	114	216	420	840
O	1	1	3	3	3	7	14	7	13	22	35	70	24	48	70	140	280	114	210	420	840	1 680
T_h	1	1	3	3	3	7	14	6	13	21	35	70	24	48	70	140	280	212	210	420	840	1 680
T_d	1	2	4	6	6	12	20	9	20	27	44	76	34	60	84	152	280	126	228	432	840	1 680
T	1	2	4	6	6	14	28	10	26	38	70	140	48	96	140	280	560	216	420	840	1 680	3 360
D_{4h}	1	1	5	5	5	13	24	10	21	37	57	108	40	76	112	216	420	180	324	636	1 260	2 520
$D_4D_{2d}(N)$	1	1	6	7	7	21	42	13	35	60	105	210	70	140	210	420	840	330	630	1 260	2 520	5 040
$D_{2d}(H)C_{4v}$	1	2	7	10	10	26	48	15	42	65	114	216	80	152	224	432	840	342	648	1 272	2 520	5 040
C_{4h}	1	1	5	7	7	21	42	12	35	57	105	210	70	140	210	420	840	324	630	1 260	2 520	5 040
C_4S_4	1	2	8	14	14	42	84	20	70	108	210	420	140	280	420	840	1 680	636	1 260	2 520	5 040	10 080
D_{3d}	1	2	6	8	8	19	34	12	31	47	79	146	57	106	154	292	560	236	438	852	1 680	3 360
D_3	1	2	7	10	10	28	56	16	48	76	140	280	94	188	280	560	1 120	432	840	1 680	3 360	6 720
C_{3v}	1	4	9	16	16	38	68	20	62	86	158	292	114	212	308	584	1 120	456	876	1 704	3 360	6 720
C_{3i}	1	2	6	10	10	28	56	14	48	72	140	280	94	188	280	560	1 120	424	840	1 680	3 360	6 720
C_3	1	4	10	20	20	56	112	26	96	140	280	560	188	376	560	1 120	2 240	840	1 680	3 360	6 720	13 440
$D_{2h}(H)$	1	1	7	7	7	21	42	14	35	63	105	210	70	140	210	420	840	336	630	1 260	2 520	5 040
$D_{2h}(N)$	1	2	8	10	10	26	48	16	42	68	114	216	80	152	224	432	840	348	648	1 272	2 520	5 040
$D_1(H,N)$, $C_{2v}(H)$, $C_{2h}(H)$	1	2	10	14	14	42	84	22	70	114	210	420	140	280	420	840	1 680	648	1 260	2 520	5 040	10 080
$C_{2v}(M)$, $C_{2h}(N)$	1	3	11	17	17	47	90	24	77	119	219	426	150	292	434	852	1 680	660	1 278	2 532	5 040	10 080
$C_{2v}(N)$	1	4	12	20	20	52	96	26	84	124	228	432	160	304	448	864	1 680	672	1 296	2 544	5 040	10 080
$C_2(H)$, $C_2(N)$, $C_s(H)$, C_i	1	4	16	28	28	84	168	38	140	216	420	840	280	560	840	1 680	3 360	1 272	2 520	5 040	10 080	20 160
$C_s(N)$	1	6	18	34	34	94	180	42	154	226	438	852	300	584	868	1 704	3 360	1 296	2 556	5 064	10 080	20 160
C_1	1	8	28	56	56	168	336	70	280	420	840	1 680	560	1 120	1 680	3 360	6 720	2 520	5 040	10 080	20 160	40 320

Somit

$$24a+12b+8c=56$$
$$a+\ b+\ c=3$$
$$\left(24-\frac{24}{3}\right)c+\left(24-\frac{24}{2}\right)b=16,\ \text{d.h.}\ 16c+12b=16.$$

Daraus $b=$ Null, $c=1$, $a=2$.

Von den drei Isomeren x^5y^3 in O besitzt eines die Symmetrie C_3, zwei sind mit der Symmetrie C_1 in Rechnung zu stellen. In O_h hatte das erstere eine Symmetrie C_{3v}, die zwei anderen besitzen Symmetrien C_s, deshalb hat Weglassen der Symmetrieebene die Zahl nicht erhöht.

Für x^5y^2z mit Ausgangssymmetrie O_h liefern d-Beiträge (siehe Tabelle) nur $f_2^2f_1^4$ mit 20 für $1f_2^2f_1^4$. Somit

$$\text{Isomerenzahl}=\frac{\frac{81}{5!2!}+6\cdot 20}{48}=\frac{168+120}{48}=6.$$

Als Einzelsymmetrien sind, da höchstens 5, 2, 1 gleichwertige Elemente auftreten können, von denen keines auf einer Digyre liegt, nur Spiegelebene + Digyre in Betracht zu ziehen. Somit ($a=$ Anzahl asymmetrischer Konfigurationen, $b=$ Anzahl Konfigurationen mit Symmetrie C_s:

$$48a+24b=168$$
$$a+\ b=6$$
$$24b\ =120$$

woraus folgt: $a=1$, $b=5$. Somit sind in O_h 5 Konfigurationen der Symmetrie C_s (Nebensymmetrieebenen) und eine Konfiguration der Symmetrie C_1 vorhanden.

Gehen wir zu O über, so fallen die Spiegelebenen weg, das ergibt für die 5 Konfigurationen, die an sich Spiegelsymmetrie besitzen, keine enantiomorphen andersartigen, während die Konfiguration C_1 zwei zueinander enantiomorphe Isomere ergeben muß. Somit Isomerenzahl in $O=5+2\cdot 1=7$, entsprechend Tabelle 7.

Auch hier sind die allgemeinen Gesetze der Ableitungen leicht angebbar, doch werden bereits diese Hinweise gezeigt haben, wie eine Neuformulierung der Kristallographie zur wirklichen Gesamtschau führt. Es enthält jetzt z.B. die Tabelle 7 alle Isomere für verschiedene Symmetrien des Oktaeder-Pseudooktaederschemas und es ist nach den letzten Bemerkungen im Einzelfall möglich, mathematisch abzuleiten, wie viele der Isomere eine bestimmte Restsymmetrie der Ausgangssymmetrie besitzen, total- oder partiellsymmetriegerecht oder nicht symmetriegerecht sind. Aufgaben, die in der Kristallkunde und Stereochemie häufig sind und von denen man meist geglaubt hat, sie lassen sich nur unter Heranziehung der Anschauung (bzw. durch Probieren und Konstruieren) lösen, können bei richtiger Charakterisierung der Symmetrieverhältnisse zur Hauptsache auf algebraischem Wege behandelt werden. Es hat dies mannigfache andere Konsequenzen, auf die indessen in dieser grundsätzlichen Erläuterung noch nicht eingegangen werden soll.

Summary

A consideration of symmetry in any object or process entails essentially a correlation between parts of a unit or between unit and unit. Enquiry must be made as to what is geometrically distinguishable or indistinguishable and an attempt undertaken to discover the pattern underlying apparent disorder.

Crystallography has been the science in which the principles of symmetry have been most extensively applied and received their fullest development. Naturally enough, the system evolved for formulating the symmetry inherent in crystals has been adapted to the specific problems the crystallographer sets out to solve.

Such researches, however, go far beyond the bounds of ordinary geometric crystallography and are, in particular, an essential requisite for mastering the problems of stereochemistry. It is, therefore, obviously desirable to find a method of formulation which can be applied to any or all the problems in which the question of symmetry arises, such as the systematic ambiguities or the possible deformations of objects or processes endowed with symmetry. To this end the Element of Symmetry, traditional starting point of investigations into symmetry, must be replaced by the covering operations as such.

Symmetry formulæ can be deduced, which beyond merely describing the features involved, permit the detailed numerical calculation of their development and variation. In this respect they must prove of value not only to the chemist in his investigation of isomers etc., but can usefully be adopted also by the crystallographer.

A short introduction into this new method of formulation is given in the preceding pages.

Substances thioloprives

Par Z. M. BACQ, Liége[1]

I.

Introduction[2]

Depuis bientôt sept ans, nos collaborateurs, tout spécialement le Professeur DESREUX, et nous-mêmes, étudions la pharmacodynamie des corps qui, par réaction chimique, bloquent de façon réversible ou irréversible les fonctions thiols de la cystéine, du glutathion et des protéines[2]. Ces toxiques sont des poisons cellulaires protoplasmiques généraux; ils se répartissent en trois grands groupes:

1⁰ *Les oxydants:*

$$2\,R-SH+\tfrac{1}{2}O^2=\begin{matrix}R-S\\ |\\ R-S\end{matrix}+H^2O \qquad (I)$$

Si l'oxydation s'arrête au stade disulfure, comme dans l'équation I, la fonction $-$ SH peut être régénérée par réduction (cyanure, cystéine, etc.); elle peut aller

[1] Laboratoire de Pathologie générale.

[2] Z. M. BACQ, C. r. Soc. Biol. *139*, 773 (1945).