

## Sur la symétrie de certains types de groupements cristallins

Par M. MATSCHINSKI, Paris<sup>1</sup>

*1° Remarques préliminaires.* Les groupements cristallins naturels, dont la variété est presque infinie, peuvent être rationnellement divisés en deux types: *a*) groupements composés d'un très petit nombre de cristaux (ce sont, avant tout, les *macles*, ainsi que les formations ternaires, quaternaires, etc., analogues) et *b*) groupements composés d'un nombre de cristaux tellement élevé qu'il est rationnel, à plusieurs points de vue, de les considérer comme formations cristallines presque indépendantes (ce sont des «*cristalloïdes*» de toute espèce: sphérocristaux ou autres formes similaires). La différence essentielle entre ces deux types ne consiste pas, bien entendu, uniquement dans le nombre respectif de leurs cristaux, mais aussi dans le mode de coalescence de ceux-ci: chez le premier type, la coalescence n'est possible que sur des plans cristallographiques déterminés, tandis que chez le second elle est d'une nature beaucoup plus complexe — la croissance y part, par exemple, de quelque germe et, en principe, peut avoir lieu dans toutes les directions.

Pour distinguer ces deux types de groupements nous emploierons, pour abréger, les termes soulignés ci-dessus: *macles* et *cristalloïdes*.

On s'est déjà beaucoup occupé des questions de symétrie des *macles* (ici, de même que plus loin, nous désignons par ce terme non seulement un produit de coalescence de deux cristaux, mais le type entier se rattachant à cette forme) et, en particulier, des plans cristallographiques de coalescence possible. Certaines questions connexes ont également donné lieu à des développements théoriques et des recherches expérimentales. Par contre, les problèmes liés à la théorie de la symétrie des *cristalloïdes* n'ont pas encore été, à notre connaissance, l'objet d'un exposé systématique, et cela malgré l'accumulation de données extrêmement intéressantes (voir surtout les travaux de POPOFF<sup>2</sup>). Nous essayerons en conséquence de donner ci-après une description complète des systèmes et des classes de symétrie pouvant prendre naissance lors de la formation des groupements de ce type (sphérocristaux, etc.).

*2° Faits expérimentaux de base.* Bien entendu, les problèmes théoriques liés à la formation d'un cristalloïde (par exemple, d'un sphérocristal) croissant dans toutes les directions à partir d'un certain germe ou d'une chaîne de germes, ne se réduisent pas à la seule question des symétries pouvant naître dans un tel processus. Cette croissance dans toutes les directions exige à elle seule une explication théorique, car elle est par elle-même assez surprenante par comparaison avec la croissance d'un cristal isolé ordinaire ou avec celle d'une *macle* dont la coalescence ne peut avoir lieu que dans certaines directions fixes. Toutefois, ce dernier problème sort, à proprement parler, du cadre de la cristallographie et ressortit plutôt à la physique théorique. Dans le présent travail nous laisserons toutes ces questions de côté et nous bornerons uniquement à l'étude des symétries correspondantes, estimant que le fait même de croissance de pareils groupements dans toutes les directions, à l'instar de la propagation d'un rayon lumineux (d'où l'expression: «cristallisation rayonnante»), constitue un fait expérimental solidement établi surtout par les remarquables travaux de POPOFF<sup>1</sup> et par ceux de quelques autres auteurs (BERNAUER<sup>2</sup>, CHOUBNIKOV<sup>3</sup>, JANSEN<sup>4</sup>, LEHMANN, IDDINGS, etc.).

La présence d'une des formes de cristallisation décrites ci-dessous, à savoir l'hémidièdre, a été découverte en 1948 par CAILLEUX dans les hammadas nord-sahariennes. Sur la figure 1 de sa note<sup>5</sup>, on voit la présence d'un grand nombre de petites inclusions dont les pointes sont dirigées selon les rayons partant d'un certain centre. Les alentours de ce dernier sont remplis par une autre forme de cristallisation. Pour désigner ces formations, CAILLEUX applique le terme de «sphérolithe flammulé».

Les substances capables de former des sphérocristaux sont assez variées. Parmi les corps naturels, on peut citer la calcédoine (pour laquelle ce phénomène a été étudié, en particulier en rapport avec la rotation

<sup>1</sup> B. A. POPOFF, Latv. Farm. Žurn. (Riga 1934); Trav. Soc. impér. Natural. St-Pétersbourg 42, Fasc. 1 (1911); 43, Fasc. 1, 64-66 (1912); Fortsch. Min. Krist. Petr. 11, 70 (1927); Z. Krist. 64, Fasc. 5, 6 (1929).

<sup>2</sup> F. BERNAUER, Forsch. Kristallk. 2 (1929).

<sup>3</sup> A. CHOUBNIKOV (A. SCHUBNIKOW), Z. Krist. 65, 297, 300 (1927).

<sup>4</sup> W. JANSEN, Röntgenographische Untersuchungen über die Kristallorientierung in Sphärolithen, Inauguraldiss. (Leipzig 1933).

<sup>5</sup> M. AUZEL et A. CAILLEUX, Bull. Soc. Géol. France 18, 553 (1948).

<sup>1</sup> Centre National de la Recherche Scientifique.

<sup>2</sup> B. A. POPOFF, *Sphärolithenbau und Strahlungskristallisation*, Latv. Farm. Žurn. (Riga 1934); Trav. Soc. impér. Natural. St-Pétersbourg 42, Fasc. 1 (1911); 43, Fasc. 1, 64-66 (1912); Fortsch. Min. Krist. Petr. 11, 70 (1927); Z. Krist. 64, Fasc. 5, 6 (1929).

des filaments, par MICHEL LÉVY et MUNIER CHALMAS<sup>1</sup>, les diorites sphériques bien connues de Santa Lucia di Tallano (Corse), etc. Enfin, nous avons vu que CAILLEUX a signalé l'existence de «sphérolithes flammulés» de calcédonite. Artificiellement, on peut provoquer ce phénomène sur des substances très variées, parmi lesquelles sont particulièrement intéressantes le soufre et la cholestérol qui donnent des formations sphéro-cristallines même à l'état chimiquement pur, d'où il résulte que le phénomène en cause n'est pas lié à une souillure de la substance. Les travaux de WALLERANT<sup>2</sup>, GAUBERT, LACROIX, etc. ont révélé que ce type de groupement cristallin est propre également à de nombreux composés organiques: malonamide, résorcinol, acides santonique et tartrique, et beaucoup d'autres corps. CHOUBNIKOV, cité plus haut, a étudié les sphérolithes sur le salol. Nous avons observé la formation de sphérocristaux, en outre, dans le sirop de sucre.

Quant à la terminologie, signalons encore que l'expression «groupement cristallin» employée par nous ne doit être considérée que comme purement provisoire. POPOFF<sup>3</sup> lui-même, ainsi que JANSEN<sup>4</sup>, tout en faisant ressortir que les dites formations ne sont pas des cristaux simples, souligne qu'elles représentent quelque chose de plus que de simples agglomérats de cristaux. Ce fait justifie d'autant plus une tentative de construire des systèmes et des classes de symétrie correspondants à ces phénomènes.

3° *Considérations générales.* Bien entendu, il serait superflu de souligner que toute symétrie cristallographique constitue une certaine idéalisation, faisant abstraction non seulement des irrégularités de température et de densité qui modifient la forme idéale des cristaux, mais surtout de la nature non infiniment petite du réseau atomique. Il est bien évident que tous les systèmes et toutes les classes de la cristallographie usuelle resteraient complètement inchangés quelles que fussent les dimensions des atomes, pourvu que restassent invariables les rapports des distances et les angles. Une abstraction analogue est applicable également dans l'exposé ci-après: supposons absents tous les accidents de température et toutes les différences de densité, admettons de même que l'équivalence des directions existe jusqu'aux angles aussi petits que l'on veut.

Nous abordons ainsi le problème de la construction d'une symétrie sphérique, cylindrique ou toute autre symétrie curviligne. Le problème lui-même n'est certainement pas nouveau. FEDOROV lui-même a publié

un travail sur la symétrie de la sphère; NALIVKINE<sup>1</sup> a écrit un article sur la symétrie du monde organique où il exprima quelques considérations générales, enfin, on trouve dans le travail de PADOUROV<sup>2</sup> sur la symétrie curviligne quelques considérations géométriques simples à propos de cette notion. Malheureusement, on s'est borné jusqu'à présent surtout à des considérations générales, sans aucun rapport avec les formes réellement existantes dans la nature. Notre tâche est tout autre: construire pour le deuxième type de groupements cristallins indiqué dans nos remarques préliminaires (1°) des systèmes et des classes de symétrie essentiellement sur la base de données expérimentales et, seulement après, s'assurer que le résultat obtenu est complet, se basant sur la théorie des groupes, comme on le fait pour le système des classes des cristaux usuels.

De même que dans la construction des systèmes et des classes de symétrie usuels, nous partirons des notions de *centre*, d'*axe* et de *plan* de symétrie. Ces notions seront toutes trois appliquées sous leur forme classique usuelle: possibilité de translation des axes de rotation, réflexion à un plan, transformation relative au centre, etc. Ainsi que le montrent les expériences, une généralisation des notions de centre, d'axe et de plan de symétrie (à l'exemple de PADOUROV) n'est pas nécessaire pour la description des symétries des cristalloïdes, bien qu'elle puisse se révéler féconde pour quelques autres usages.

La principale différence entre les systèmes et classes de symétrie ainsi obtenus et les systèmes et classes de symétrie usuels consiste dans l'existence d'axes d'ordre infini, ce qui ressort directement de l'équivalence des directions (voir 5°).

Passons maintenant à l'édification systématique de la théorie.

4° *Éléments de symétrie correspondants au type examiné des groupements cristallins.* Les formations cristallographiques dont il s'agit diffèrent essentiellement des cristaux ordinaires en cela qu'elles se composent toujours d'un complexe de formations filiformes. En d'autres termes, à chaque endroit il y existe une anisotropie essentielle des directions: une direction privilégiée du filament par opposition à d'autres, identiques entre elles, perpendiculaires dans tous les sens à cette direction fondamentale. La direction de ce filament coïncide d'ordinaire avec celle de la croissance; en première approximation, ce filament est précisément un «rayon» de la cristallisation rayonnante (voir également plus bas). Ainsi, ce qu'il faut toujours considérer, ce n'est pas un élément d'espace avec ses trois angles et directions données (directions ne différant que par leurs «mesures»), ainsi qu'on le fait dans la construction d'un système de cristaux simples, mais un élément

<sup>1</sup> MICHEL LÉVY et MUNIER CHALMAS, Bull. Soc. franç. Minéral. 15, 159 (1892).

<sup>2</sup> F. WALLERANT, Bull. Soc. franç. Minéral. 30, 43 (1907).

<sup>3</sup> B. A. POPOFF, Trav. Soc. imp. Natur. St.-Pétersbourg 43, Fasc. 1, (1912); Fortsch. Min. Krist. Petr. 11, 70 (1927); Z. Krist. 64, Fasc. 5, 6 (1929).

<sup>4</sup> W. JANSEN, *Röntgenographische Untersuchungen über die Kristallorientierung in Sphärolithen*, Inauguraldiss. (Leipzig 1933).

<sup>1</sup> D. NALIVKINE, Bull. Inst. Biolog. Univ. Perm. 3 (8), 291 (1924) (en russe, résumé en allemand).

<sup>2</sup> N. PADOUROV, Mém. Soc. russe Mineral. 55, sér. 2, N° 2, 314 (1926) (en russe, résumé en allemand).

d'espace que nous désignerons, pour abréger, comme «faisceau», terme par lequel nous entendrons l'ensemble des fils ayant une direction donnée.

Ce faisceau peut être constitué de manières très différentes. Il convient de déterminer les caractères qu'il peut posséder et dont la présence ou l'absence constitue une manifestation concrète de telle ou telle autre symétrie abstraite. On peut établir pour les faisceaux examinés ici les quatre propriétés fondamentales suivantes:

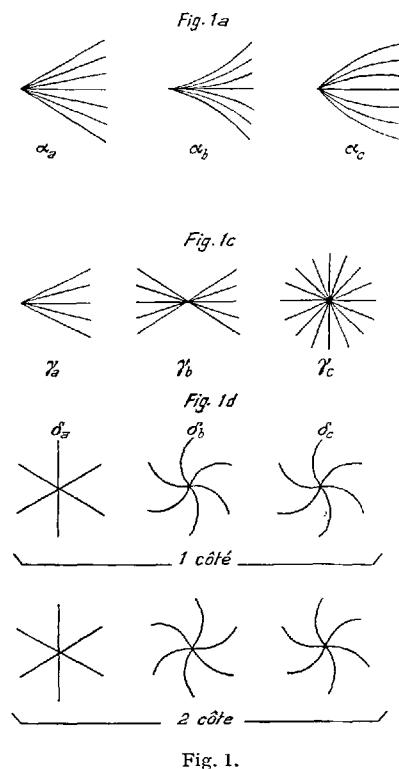


Fig. 1.

A. — Avant tout, il convient d'établir d'une manière ou d'une autre la nature de chaque ligne du faisceau (voir figure 1a). Ces lignes constitutives du faisceau peuvent être droites (cas particulièrement souligné par POPOFF) ou bien les faisceaux peuvent être formés par des courbes tournées par leur convexité ou par toutes leurs lignes vers l'extérieur (à partie du milieu du faisceau) ou vers l'intérieur. Distinguons ces trois cas par les symboles  $\alpha_a$  — faisceau de chaînes rectilignes,  $\alpha_b$  — faisceau de lignes divergentes (tournées par leurs convexités vers le centre du faisceau) et, enfin,  $\alpha_c$  qui représente le cas inverse. On ne doit pas penser que cette incurvation soit uniquement fonction de la température. Sans doute, il n'en est pas ainsi (voir, par exemple, la figure 20 du texte, les figures 4 à 6 du premier tableau et surtout les figures 2 et 3 du deuxième tableau du travail déjà cité de POPOFF<sup>1</sup>, où l'expérimentateur avait délibérément cherché à éviter toute irrégularité de température et où, cependant, l'incurvation est nette-

ment visible). D'ailleurs, même si l'on rejette les deux derniers cas, la classification générale restera, ainsi qu'on le verra plus loin, pratiquement inchangée, et seul sera modifié le nombre des représentants des différents systèmes et classes.

B. — Le faisceau de lignes examiné doit (les lignes étant en principe non parallèles) avoir quelque lieu d'origine. Sur les photographies des coupes microscopiques, ce lieu, bien entendu, ne représente qu'un point. Or, on n'oubliera pas que ce qu'on voit au microscope n'est qu'une section d'une formation spatiale, fait signalé par de nombreux chercheurs et, avant tout, par POPOFF<sup>1</sup> lui-même. Examinons, par exemple, la forme découverte par cet auteur et qu'il a nommée «Zweiblatt» (bifeuille). Cette forme représente un espace rempli de deux espèces de cristaux dont l'une constitue la bifeuille même et a son centre de cristallisation au point initial, alors que l'autre remplit l'espace ambiant et dont les «rayons» ne partent pas d'un point, mais de tout un *anneau-cercle*. Bien entendu, sur les microphotographies, on ne voit, de ce dernier anneau, que ses deux points d'intersection avec un plan perpendiculaire à l'anneau. Cependant, le clivage d'échantillons ayant librement crû dans l'espace, tels que les diorites sphériques ou les sphérolithes de salol étudiés par CHOUBNIKOV<sup>2</sup> (voir ci-dessus), démontre qu'il en est effectivement ainsi. En conséquence, nous distinguerons  $\beta_a$  — faisceau partant d'un point, et  $\beta_b$  — faisceau partant d'un cercle.

C. — Cette divergence des chaînes — rayon — fils partant d'un point ou d'un cercle donnés peut être de trois espèces. Il peut s'agir (voir figure 1c) de  $\gamma_a$  — faisceau unilatéral, de  $\gamma_b$  — faisceau bilatéral et, finalement, de  $\gamma_c$  — faisceau omnilatéral. La différence formelle entre ces trois faisceaux consiste en ceci: le  $\gamma_a$  se compose de lignes ayant une origine et s'étendant sans limite dans une seule direction, le  $\gamma_b$  se compose de lignes s'étendant sans limite dans deux directions, mais ayant un point d'intersection commun au faisceau entier; enfin, la nature de  $\gamma_c$  ressort directement de la figure. Les équivalents réels de ces trois possibilités sont fournis en très grand nombre par les expériences. Des exemples de la possibilité nommée en dernier lieu sont donnés par les figures 1 et 2 du texte, par la figure 1 du premier tableau et par nombre d'autres figures du travail précédent de POPOFF<sup>1</sup>. Comme exemple de la deuxième possibilité on peut citer la plupart des parties moyennes de la bifeuille. Enfin, un exemple de la première possibilité est toujours donné par la cristallisation rayonnante de la modification entourant la «bifeuille».

D. — Enfin, le dernier groupe que nous examinons, mais qui, par son importance, pourrait tout aussi bien être le premier, est la qualité de chaque filament du faisceau le long de sa direction principale, c'est-à-dire,

<sup>1</sup> B. A. POPOFF, Latv. Farm. Žurn. (Riga 1934).

<sup>2</sup> A. CHOUBNIKOV, Z. Krist. 65, 297, 300 (1927).

Tableau I

$\alpha_a \beta_a \gamma_a \delta_a$	- E-Hémitétraèdre dr. neutre (fig. 2, 5).	$\alpha_a \beta_b \gamma_a \delta_a$	- E-Trièdre dr. neutre (fig. 2, 5).
$\alpha_a \beta_a \gamma_a \delta_b$	- Hémitétraèdre dr. tor. (fig. 2, 5).	$\alpha_a \beta_b \gamma_a \delta_b$	- A-Trièdre dr. tor. (fig. 2, 8).
$\alpha_a \beta_a \gamma_a \delta_c$	- (impossible).	$\alpha_a \beta_b \gamma_a \delta_c$	- S-Trièdre dr. tor. (fig. 2, 8).
$\alpha_a \beta_a \gamma_b \delta_a$	- E-Tétraèdre dr. neutre (fig. 2, 11).	$\alpha_a \beta_b \gamma_b \delta_a$	
$\alpha_a \beta_a \gamma_b \delta_b$	- A-Tétraèdre dr. tor. (fig. 2, 11).	$\alpha_a \beta_b \gamma_b \delta_b$	
$\alpha_a \beta_a \gamma_b \delta_c$	- S-Tétraèdre dr. tor. (fig. 2, 11).	$\alpha_a \beta_b \gamma_b \delta_c$	
$\alpha_a \beta_a \gamma_c \delta_a$	- E-Monoèdre neutre (fig. 2, 1).	$\alpha_a \beta_b \gamma_c \delta_a$	- (formes inconnues).
$\alpha_a \beta_a \gamma_c \delta_b$	- A-Monoèdre tor. (fig. 2, 1).	$\alpha_a \beta_b \gamma_c \delta_b$	probablement 12 formes
$\alpha_a \beta_a \gamma_c \delta_c$	- S-Monoèdre tor. (fig. 2, 1).	$\alpha_a \beta_b \gamma_c \delta_b$	
$\alpha_b \beta_a \gamma_a \delta_a$	- E-Hémitétraèdre conc. neutre (fig. 2, 6).	$\alpha_b \beta_b \gamma_a \delta_a$	- E-Trièdre conc. neutre (fig. 2, 9).
$\alpha_b \beta_a \gamma_a \delta_b$	- E-Hémitétraèdre conc. tor. (fig. 2, 6).	$\alpha_b \beta_b \gamma_a \delta_a$	- E-Cœlotrièdre neutre (fig. 2, 14).
$\alpha_b \beta_a \gamma_a \delta_c$	- (impossible).	$\alpha_b \beta_b \gamma_a \delta_b$	- A-Cœlotrièdre conc. tor. (fig. 2, 9).
$\alpha_b \beta_a \gamma_b \delta_a$	- E-Tétraèdre conc. neutre (fig. 2, 12).	$\alpha_b \beta_b \gamma_a \delta_c$	- S-Trièdre conc. tor. (fig. 2, 9).
$\alpha_b \beta_a \gamma_b \delta_b$	- E-Cœlotétraèdre neutre (fig. 2, 15).	$\alpha_b \beta_b \gamma_b \delta_a$	- S-Cœlotrièdre tor. (fig. 2, 14).
$\alpha_b \beta_a \gamma_b \delta_c$	- A-Tétraèdre conc. tor. (fig. 2, 12).	$\alpha_b \beta_b \gamma_b \delta_b$	
$\alpha_b \beta_a \gamma_b \delta_c$	- A-Cœlotétraèdre tor. (fig. 2, 15).	$\alpha_b \beta_b \gamma_b \delta_c$	
$\alpha_b \beta_a \gamma_c \delta_a$	- S-Tétraèdre conc. tor. (fig. 2, 12).	$\alpha_b \beta_b \gamma_c \delta_a$	- (formes inconnues).
$\alpha_b \beta_a \gamma_c \delta_b$	- S-Cœlotétraèdre tor. (fig. 2, 15).	$\alpha_b \beta_b \gamma_c \delta_b$	probablement 12 formes
$\alpha_b \beta_a \gamma_c \delta_c$	- (formes inconnues).	$\alpha_b \beta_b \gamma_c \delta_c$	
$\alpha_c \beta_a \gamma_a \delta_a$	- E-Hémitétraèdre conv. neutre (fig. 2, 7).	$\alpha_c \beta_b \gamma_a \delta_a$	- E-Trièdre conv. neutre (fig. 2, 10).
$\alpha_c \beta_a \gamma_a \delta_a$	- E-Hémidièdre neutre (fig. 2, 4).	$\alpha_c \beta_b \gamma_a \delta_a$	- E-Toroïde neutre (fig. 2, 2).
$\alpha_c \beta_a \gamma_a \delta_b$	- E-Hémitétraèdre conv. tor. (fig. 2, 7).	$\alpha_c \beta_b \gamma_a \delta_b$	- A-Trièdre conv. tor. (fig. 2, 10).
$\alpha_c \beta_a \gamma_a \delta_b$	- E-Hémidièdre tor. (fig. 2, 4).	$\alpha_c \beta_b \gamma_a \delta_c$	- A-Toroïde tor. (fig. 2, 2).
$\alpha_c \beta_a \gamma_a \delta_c$	- (impossible).	$\alpha_c \beta_b \gamma_a \delta_c$	- S-Trièdre conv. tor. (fig. 2, 10).
$\alpha_c \beta_a \gamma_b \delta_a$	- E-Tétraèdre conv. neutre (fig. 2, 13).	$\alpha_c \beta_b \gamma_b \delta_a$	- S-Toroïde tor. (fig. 2, 2).
$\alpha_c \beta_a \gamma_b \delta_a$	- E-Dièdre neutre (fig. 2, 3).	$\alpha_c \beta_b \gamma_b \delta_b$	
$\alpha_c \beta_a \gamma_b \delta_b$	- A-Tétraèdre conv. tor. (fig. 2, 13).	$\alpha_c \beta_b \gamma_b \delta_c$	
$\alpha_c \beta_a \gamma_b \delta_c$	- A-Dièdre tor. (fig. 2, 3).	$\alpha_c \beta_b \gamma_c \delta_a$	- (formes inconnues).
$\alpha_c \beta_a \gamma_b \delta_c$	- S-Tétraèdre conv. tor. (fig. 2, 13).	$\alpha_c \beta_b \gamma_c \delta_b$	probablement 15 formes
$\alpha_c \beta_a \gamma_b \delta_c$	- S-Dièdre tor. (fig. 2, 3).	$\alpha_c \beta_b \gamma_c \delta_c$	
$\alpha_c \beta_a \gamma_c \delta_a$	- E-Tétraèdre conv. neutre (fig. 2, 13).		
$\alpha_c \beta_a \gamma_c \delta_a$	- E-Dièdre neutre (fig. 2, 3).		
$\alpha_c \beta_a \gamma_c \delta_b$	- A-Tétraèdre conv. tor. (fig. 2, 13).		
$\alpha_c \beta_a \gamma_c \delta_b$	- A-Dièdre tor. (fig. 2, 3).		
$\alpha_c \beta_a \gamma_c \delta_c$	- S-Tétraèdre conv. tor. (fig. 2, 13).		
$\alpha_c \beta_a \gamma_c \delta_c$	- S-Dièdre tor. (fig. 2, 3).		

non son incurvation, déjà examinée au groupe  $A$ , mais pour employer une expression purement formelle, sa «torsion» se manifestant physiquement par la rotation du plan de polarisation. Sans nous attarder sur ce phénomène bien connu (découvert par MICHEL LÉVY et MUNIER CHALMAS<sup>1</sup>), introduisons les symboles:  $\delta_a$  - faisceaux constitués par des filaments non tordus - nous les appellerons, pour abréger, faisceaux neutres,  $\delta_b$  - faisceaux aux filaments de même torsion en avant et en arrière du germe; nous les désignerons comme faisceaux hélicoïdaux; enfin,  $\delta_c$  - faisceaux aux filaments de torsion différente en avant et en arrière du germe et que nous désignerons comme faisceaux bihélicoïdaux. Sur la figure 1 d nous avons indiqué les symboles conventionnels correspondants. La troisième possibilité, dont la description verbale n'est peut être pas assez claire, est bien illustrée par la figure 5 du travail précédent de POPOFF<sup>2</sup>.

Après cette description des éléments constitutifs de la symétrie nous examinerons, avant d'aborder la cons-

truction de ces éléments, les formes géométriques correspondant aux différentes combinaisons de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ .

5° *Formes géométriques typiques correspondant aux cristalloïdes.* En combinant les propriétés élémentaires  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  - dont chacune n'est prise que dans un sens déterminé  $a$ ,  $b$  et  $c$ , on obtient une grande variété de formes dont, bien entendu, beaucoup ne se distinguent pas par leur aspect extérieur. Pour caractériser ces formes, désignons chacune d'elles par une combinaison de lettres grecques affectées en bas d'indices latins correspondants que nous ferons encore précéder d'une majuscule latine  $E$ ,  $S$  ou  $A$ , suivant que la développement bilatéral ( $\gamma_a$ ,  $\gamma_b$  ou  $\gamma_c$ ) est symétrique ( $S$ ) ou asymétrique ( $A$ ) ou qu'il existe seulement une forme unique  $\gamma_a$ ,  $\gamma_b$  ou  $\gamma_c$  - ( $E$ ). Il est rationnel de donner aux formes géométriques fondamentales des désignations correspondant au nombre de leurs surfaces. Quant aux différences correspondant aux termes  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\delta$ , il est rationnel de les désigner par des adjectifs appropriés.

Les formes à deux faces (dièdres) existant en deux variantes très différentes, nous désignerons, pour ne pas introduire un adjectif de plus (on pourrait appeler le dièdre de la figure 2, 2 représentant le cas-limite d'un

<sup>1</sup> MICHEL LÉVY et MUNIER CHALMAS, Bull. Soc. franç. Minéral. 15, 159 (1892).

<sup>2</sup> B. A. POPOFF, Latv. Farm. Žurn. (Riga 1944).

trièdre, «dièdre triédrique», et d'une manière analogue, le dièdre de la figure 2, 3, «dièdre tétraédrique», la seconde variante (fig. 2, 3) simplement comme dièdre, en employant pour la première variante (fig. 2, 2) l'expression «toroïde». Pour une raison analogue (brièveté) nous avons introduit, ainsi qu'on le verra plus loin, le préfixe hémí.

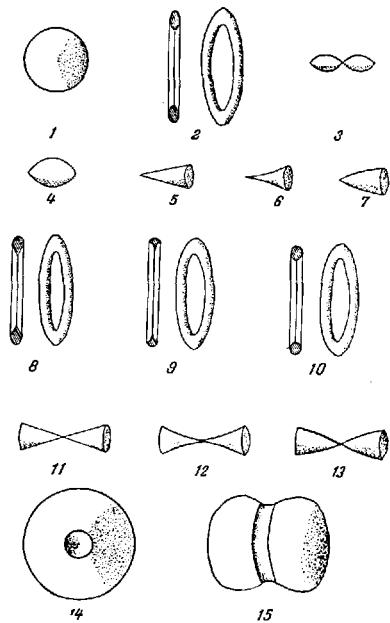


Fig. 2.

Les formes géométriques fondamentales, correspondant aux éléments  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  sont au nombre de vingt-neuf, dont chacune existe en plusieurs (de 2 à 3) variétés extérieurement semblables. Le nombre total des formes égale ainsi quatre-vingt-neuf. Parmi ces vingt-neuf formes géométriquement différentes les quinze formes suivantes: monoèdre, toroïde, dièdre, hémidièdre, trois hémitétraèdres, trois trièdres, trois tétraèdres, cœlotrièdre et cœlotétraèdre sont les plus importantes. Ils sont représentées sur les figures 2, 1 à 2, 15. Les quatre-vingt-neuf formes, aussi bien celles géométriquement distinctes que celles ne différant pas extérieurement, sont indiquées dans le tableau I et y sont caractérisées par les symboles introduits au début de ce paragraphe.

Nous ne considérons ici cet ensemble de formes que du point de vue des types de symétrie auxquels elles appartiennent. La question des causes physiques qui les ont créées – question également d'une très grande importance – nous la laissons ici de côté. On peut trouver quelques considérations sur cette question dans l'ouvrage de base de POPOFF<sup>1</sup> et dans une note de CHOUBNIKOFF<sup>2</sup>.

6° *Systèmes et classes de symétrie appartenant au type examiné de groupements cristallins.* Chacune des quatre-

Tableau II

$C$ ,	$2\infty$ ,	$2\infty$
$C$ ,	$2\infty$ ,	1 ↘
$C$ ,	$2\infty$ ,	0 ↘
$N$ ,	$2\infty$ ,	$2\infty$
$N$ ,	$2\infty$ ,	0
$C$ ,	$\infty+1$ ,	$\infty+1$
$C$ ,	$\infty+1$ ,	0 ↘
$C$ ,	1,	1 ↘
$N$ ,	1,	$\infty$
$N$ ,	1,	0

vingt-neuf formes groupées par nous dans le tableau I peut être caractérisée par les trois éléments de symétrie dont nous avons parlé plus haut. Nous désignerons respectivement par les lettres  $C$  et  $N$  la présence ou l'absence d'un centre de symétrie. Introduisons un symbole à trois signes, dont le premier ( $C$  ou  $N$ ) désignera la présence ou l'absence de cette symétrie, le deuxième, le nombre d'axes de symétrie d'ordre infini plus le nombre d'axes de symétrie d'ordre fini, et le troisième, le nombre de plans de symétrie. Bien entendu, tous ces nombres peuvent être aussi bien finis qu'infinis. Illustrons l'emploi de ce symbole par des exemples. Ainsi, le monoèdre neutre, caractérisé dans le tableau I par les éléments qui le déterminent, tels que  $E \alpha_a \beta_a \gamma_c \delta_a$ , sera maintenant figuré, étant symétrique, par le symbole ( $C, 2\infty, 2\infty$ ). Les quatre-vingt-neuf formes indiquées dans le tableau I peuvent toutes être caractérisées de cette manière. Bien entendu, l'examen laborieux mais point compliqué de ces quatre-vingt-neuf formes montre qu'elles rentrent toutes dans les dix classes de symétrie (tableau II).

Les classes figurant dans le tableau II sont déjà aménagées de façon que chaque classe holoédrique (ou chaque groupe de ces classes) est suivie par la classe hémidièdre (ou par un groupe de ces classes) provenant de sa dégénérescence.

On voit ainsi que les dix classes du tableau II se groupent, d'une manière naturelle et unique, en quatre systèmes: système monoédrique (composé d'une classe holoédrique et d'une classe hémidièdre), système hélicoïdal (composé de deux classes holoédriques et d'une classe hémidièdre), système diédrique (composé, de même que le système monoédrique, seulement de deux classes) et enfin, système bicolinique (composé, de même que le système hélicoïdal, de trois classes). Les systèmes de classes portent des numéros par ordre de décroissance du nombre d'axes et de plans de symétrie. Les résultats définitifs de notre recherche sont consignés dans le tableau III qui montre la distribution de toutes les formes rapportées aux systèmes et classes corres-

<sup>1</sup> B. POPOFF, Latv. Farm. Žurn. (Riga 1934).

<sup>2</sup> A. CHOUBNIKOFF, Trav. Inst. Lomonossoff Acad. Sci. U.R.S.S. 8, 5 (1936).

Tableau III

## I. Système monoédrique

## Classe 1

$C, 2\infty, 2\infty$  (holoédrique); type: sphère. Symbole:  
Ex.:  $E$ -Monoèdre neutre,  $E$ -Tétraèdre dr. neutre.



## Classe 2

$N, 2\infty, 2\infty$  (hémiédrique); type: demisphère.  
Symbole:  
Ex.:  $E$ -Hémitétraèdre dr. neutre.



## II. Système hélicoïdal

## Classe 3

$C, 2\infty, 1$  (holoédrique, symétrique); type: sphère (avec un plan de symétrie). Symbole:  
Ex.:  $S$ -Monoèdre tor.,  $S$ -Tétraèdre dr. tor.



## Classe 4

$C, 2\infty, 0$  (holoédrique, antisymétrique); type: sphère (sans des plans de symétrie). Symbole:  
Ex.:  $A$ -Monoèdre tor.,  $A$ -Tétraèdre dr. tor.



## Classe 5

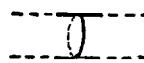
$N, 2\infty, 0$  (hémiédrique); type: demi-sphère.  
Symbole:  
Ex.:  $E$ -Hémitétraèdre dr. tor.



## III. Système diédrique

## Classe 6

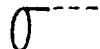
$C, \infty + 1, \infty + 1$  (holoédrique); type: cylindre.  
Symbole:



Ex.:  $E$ -Trièdre dr. neutre,  $E$ -Cœlotétraèdre neutre,  $E$ -Tétraèdre conc. neutre,  $E$ -Cœlotrièdre neutre,  $E$ -Trièdre conc. neutre,  $E$ -Trièdre conv. neutre,  $E$ -Dièdre neutre ( $\alpha_c \beta_a \gamma_b \delta_a$  et  $\alpha_c \beta_a \gamma_c \delta_a$ ),  $E$ -Tétraèdre conv. neutre ( $\alpha_c \beta_a \gamma_b \delta_a$  et  $\alpha_c \beta_a \gamma_c \delta_a$ ).

## Classe 7

$N, 1, \infty$  (hémiédrique); type: demi-cylindre.  
Symbole:  
Ex.:  $E$ -Hémitétraèdre conc. neutre,  $E$ -Hémitétraèdre conv. neutre,  $E$ -Hémidièdre neutre.



## IV. Système biclinique

## Classe 8

$C, \infty + 1, 0$  (holoédrique, antisymétrique); type: cylindre (sans des plans de symétrie). Symbole:  
Ex.:  $A$ -Trièdre dr. tor.,  $A$ -Cœlotétraèdre tor.,  $A$ -Tétraèdre conc. tor.,  $A$ -Cœlotrièdre tor.,  $A$ -Trièdre conc. tor.,  $A$ -Trièdre conv. tor.,  $A$ -Dièdre tor. ( $\alpha_c \beta_a \gamma_b \delta_b$  et  $\alpha_c \beta_a \gamma_c \delta_b$ ),  $A$ -Tétraèdre conv. tor. ( $\alpha_c \beta_a \gamma_b \delta_b$  et  $\alpha_c \beta_a \gamma_c \delta_b$ ).



## Classe 9

$C, 1, 1$  (holoédrique, symétrique); type: cylindre (avec un plan de symétrie). Symbole:  
Ex.:  $S$ -Trièdre dr. tor.,  $S$ -Cœlotétraèdre tor.,  $S$ -Trièdre conc. tor.,  $S$ -Tétraèdre conc. tor.,  $S$ -Cœlotrièdre tor.;  $S$ -Trièdre conv. tor.,  $S$ -Dièdre tor. ( $\alpha_c \beta_a \gamma_b \delta_c$  et  $\alpha_c \beta_a \gamma_c \delta_c$ ),  $S$ -Tétraèdre conv. tor. ( $\alpha_c \beta_a \gamma_b \delta_c$  et  $\alpha_c \beta_a \gamma_c \delta_c$ ).



## Classe 10

$N, 1, 0$  (hémiédrique); type: demi-cylindre.  
Symbole:



Ex.:  $E$ -Hémidièdre tor.,  $E$ -Hémitétraèdre conc. tor.,  $E$ -Hémitétraèdre conv. tor.

## V. Système asymétrique

## Classe 11

$C, 0, 0$ .

## Classe 12

$N, 0, 0$ .

pondants, avec mention des exemples dans chaque classe et système, de même que des symboles de symétrie et du type géométrique élémentaire illustrant cette classe. Nous avons conservé au terme «sphère» sa signification élémentaire générale, préférant pour désigner les formes spéciales le terme de «monoèdre».

La question étant encore insuffisamment étudiée, il est, bien entendu, prématûr de citer des exemples de groupements réels pour chacune des classes des tableaux II et III. Toutefois, à titre d'illustration, nous en donnerons, pour terminer, quelques uns.

Ainsi, les diorites sphériques de la Corse mentionnées plus haut à deux reprises sont des  $S$ -coelotrièdres et peuvent appartenir, suivant le sens de la rotation, à la 8<sup>e</sup> ou la 9<sup>e</sup> classe du système biclinique, et, au cas où elles seraient neutres, aussi bien à la 6<sup>e</sup> classe du système diédrique.

La première modification de la malonamide étudiée par POPOFF, vu qu'elle donne une «bifeuille» (Zwei-blatt), appartient à la 8<sup>e</sup> ou à la 9<sup>e</sup> classe du système biclinique ( $S$ -dièdre).

Le soufre (fig. 1, 3 du tableau V du travail de Po-

POFF<sup>1</sup> cité ci-dessus) appartient, semble-t-il, à la 5<sup>e</sup> classe du système hélicoïdal.

Les sphérolithes de calcédonite étudiés par CAILLEUX<sup>2</sup> peuvent être classés comme les hémidièbres; ce sont, jusqu'ici, les seules formes connues (avec, peut-être, certaines formes du soufre) de classes hémidiédriques.

Enfin, c'est à la 3<sup>e</sup> classe du système hélicoïdal qu'appartient la formation cristalline d'une des modifications de la malonamide représentée à la figure 1 du premier tableau de POPOFF<sup>1</sup>, ainsi que la plupart des composés organiques étudiés auparavant par WALLERANT et par d'autres chercheurs (voir § 1).

Ce ne sont que les formes du système hélicoïdal qui étaient connues avant POPOFF. Et tout le sens de la découverte de POPOFF peut être formulé en usant des termes introduits ici pour les systèmes de groupements cristallins, comme la découverte faite par lui du système biclinique, à côté du système hélicoïdal déjà connu.

<sup>1</sup> B. A. POPOFF, Latv. Farm. Žurn. (Riga 1934).

<sup>2</sup> M. AUZEL et A. CAILLEUX, Bull. Soc. Géol. France 19, 553 (1949).

Nous avons remis à une autre note<sup>1</sup> les considérations relatives à une généralisation possible, basée sur le phénomène de «double torsion» découvert par M. GARRIDO<sup>2</sup>, ainsi que les remarques sur la place des systèmes décrits ici entre les systèmes de cristallographie usuelle et les systèmes de symétrie d'un discontinuum<sup>3, 4</sup>.

<sup>1</sup> M. MATSCHINSKI, Bull. Soc. franç. Min. Crist. Vol. LXXV., n° 1-3, 161 (1952).

<sup>2</sup> J. GARRIDO, Z. Krist. [A] 95, 189 (1936).

<sup>3</sup> K. WEISSENBURG, *Die allgemeine geometrische Strukturtheorie der Materie*, dans: *Handbuch der physikalischen und technischen Mechanik*, publié par F. AUERBACH et W. HORT, vol. 4, 2<sup>e</sup> partie (Verlag Barth, Leipzig, 1931), p. 154-271.

<sup>4</sup> P. NIGGLI, Z. Krist. 63, 172 (1926).

### Summary

An investigation was made of the kinds of symmetry of crystalline groups (crystalloids) with infinite symmetry axes. The experiments give symmetry elements (Fig. 1a, 1c, 1d) with which a total of 89 forms can be constructed correspondingly. The most important of these forms are reproduced in Figure 2, 1-15. They belong to 10 classes of symmetry which are shown in Table II. The fact that the holoedric and the hemiedric classes correspond to one another makes it possible to order these 10 classes into 4 systems (not counting the fifth, an asymmetric system). In Table III, a general survey of the systems and classes is given, together with examples of forms from each class. Finally examples deriving from experiments corresponding to these theoretical schemes, are given.

## Molekülgrößenbestimmungen an makromolekularen Stoffen (Kritik und Vergleich der Methoden)

Von G. V. SCHULZ<sup>1</sup>, Mainz

### I. Einleitung

Das Molekulargewicht ist eine der wichtigsten charakteristischen Größen eines makromolekularen Stoffes, von welcher alle weiteren Stoffeigenschaften mehr oder weniger stark mitbestimmt werden. Die Weiterentwicklung der präparativen, physikalischen und physiologischen Chemie der makromolekularen Stoffe ist daher von dem Ausbau und der Präzisierung der Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung abhängig. Es hat sich ferner gezeigt, daß dieselben Methoden, welche zur Ermittlung des Molekulargewichts benutzt werden, wichtige Möglichkeiten bieten, um weitere molekulare Eigenschaften zu bestimmen, wie die Gestalt der Moleküle, ihre innere Beweglichkeit und ihre energetische Wechselwirkung mit den Molekülen von Lösungsmitteln. Im folgenden wird ein Überblick über den heutigen Stand der Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung gegeben, wobei besonderer Wert darauf gelegt wird, die Grenzen der verschiedenen Methoden abzuschätzen und sie in ihren Ergebnissen miteinander zu vergleichen.

Wir verfügen heute über eine ganze Anzahl voneinander unabhängiger Methoden, die in absolute und relative Methoden einzuteilen sind. In die Auswertung einer Absolutmethode gehen neben leicht bestimmbarer Stoffkonstanten (wie Dichte, Brechungsindex usw.) nur universelle Konstanten ein, wie die Gaskonstante oder die Loschmidt'sche Zahl. Zur Zeit stehen drei Absolutmethoden zur Verfügung.

1. *Die osmotische Methode.* Da der osmotische Druck in erster Linie nur von der Teilchenzahl abhängt, liefert

er unabhängig von der speziellen Auswertungsmethode einen bestimmten Durchschnittswert des Molekulargewichts. Der Verfasser schlug vor, diesen Wert als «mittleres Molekulargewicht» zu bezeichnen und ihn dadurch aus den Durchschnittswerten der anderen Methoden herauszuheben. Man bezeichnet ihn auch als Zahlendurchschnitt (number average). Es ist der allein brauchbare Durchschnittswert, wenn man das Molekulargewicht mit stöchiometrischen Zahlenwerten in Beziehung setzen will sowie bei reaktionskinetischen und thermodynamischen Untersuchungen. – Aus den Abweichungen vom van't Hoff'schen Gesetz, die bei osmotischen Messungen an makromolekularen Stoffen fast allgemein auftreten, kann man Schlüsse über die Gestalt der gelösten Teilchen sowie ihrer Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel ziehen.

2. *Ultrazentrifuge und Diffusion.* Diese Methode spricht auf die Masse der Teilchen an. Bei polymolekularen Stoffen werden die Teilchen verschiedener Größe im Zentrifugalfeld auseinandergezogen, so daß man durch diese Methode Aufschluß über Einheitlichkeit oder Uneinheitlichkeit des untersuchten Stoffes bekommt. Ferner liefert die Methode den molekularen Reibungsfaktor  $f$ , der Aufschluß über die Gestalt der gelösten Teilchen gibt.

3. *Die Lichtzerstreuung.* Diese jüngste Methode ist der mannigfaltigsten Anwendungen fähig. Sie liefert bei polymolekularen Stoffen einen Durchschnittswert, der nahe dem Gewichtsdurchschnitt (weight average), und je nach Stärke der Uneinheitlichkeit mehr oder weniger weit über dem mittleren Molekulargewicht liegt. Durch genaue Vermessung der Wellenlängen- und Winkelabhängigkeit des Streulichts erhält

<sup>1</sup> Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz.