

## Zur Bestimmung asymmetrischer Einheiten kubischer Raumgruppen mit Hilfe von Wirkungsbereichen

VON ELKE KOCH UND WERNER FISCHER

*Fachbereich Geowissenschaften der Universität, 355 Marburg, Lahnberge, Deutschland (BRD)*

*(Eingegangen am 10. Dezember 1973; angenommen am 24. Januar 1974)*

Two different methods for the deduction of asymmetric units are proposed and have been applied to cubic space groups. Both these methods are based on the knowledge of the Dirichlet domains (Wirkungsbereiche) for special sets of equivalent points: (1) The Dirichlet domains for points in general positions directly give rise to asymmetric units. For the limiting cases, where higher symmetry is simulated by relations between the coordinates, these Dirichlet domains are known as those of special positions in supergroups. (2) According to point symmetry the Dirichlet domains for special positions may be split into asymmetric units for the space group under consideration. Selection of the simplest asymmetric unit for each space group leads to 15 different polyhedra for all cubic space groups. The part of the border of the asymmetric unit that belongs to the asymmetric unit is specified for each space group.

### Problemstellung

Bei der Beschreibung von Kristallstrukturen ist es üblich, nicht die Lage aller Atome in einer Elementarzelle anzugeben, sondern aus der Menge aller gleichwertigen Atome nur jeweils eines auszuwählen, d.h. sich auf Atome aus nur einer 'asymmetrischen Einheit' zu beschränken. Eine asymmetrische Einheit oder ein Fundamentalbereich einer Raumgruppe ist eine kleinste Menge von Punkten des dreidimensionalen Raumes  $R^3$ , für die gilt, dass man daraus durch Anwendung der Symmetrioperationen der Raumgruppe den gesamten  $R^3$  erzeugen kann. Eine solche asymmetrische Einheit muss nicht notwendig einfach zusammenhängend sein. Im allgemeinen wird der Begriff jedoch mit der Einschränkung gebraucht, dass eine asymmetrische Einheit einfach zusammenhängend und bis auf den Rand konvex sein soll. Das ist dann gleichbedeutend damit, dass sie die Form eines Polyeders hat, dessen Rand nur in Ausnahmefällen ganz zur asymmetrischen Einheit gehört.

Damit zerfällt das Problem der Festlegung solcher asymmetrischer Einheiten in zwei Teile: die Bestimmung des konvexen Polyeders und die Zuordnung der Randpunkte des Polyeders zur asymmetrischen Einheit. Schwierigkeiten treten in beiden Fällen nur in Raumgruppen kubischer Symmetrie auf, und zwar besonders dann, wenn es sich um Raumgruppen ohne Spiegelebenen handelt.

Eine einfache Methode, die Polyeder asymmetrischer Einheiten für jede beliebige Raumgruppe zu bestimmen, besteht in der Berechnung von Wirkungsbereichen. Dazu wählt man aus einer Punktkonfiguration allgemeiner Lage der betrachteten Raumgruppe einen bestimmten Punkt als Ausgangspunkt aus und berechnet das kleinste Polyeder um diesen Punkt, das von den mittelsenkrechten Ebenen auf den Verbindungs-

strecken zu allen übrigen Punkten der Punktkonfiguration gebildet wird. Dieses Polyeder ist der Wirkungsbereich des Ausgangspunktes. Die Vervielfältigung durch die Symmetrioperationen der Raumgruppe ergibt die Wirkungsbereiche für die übrigen Punkte der Punktkonfiguration. Sie bilden zusammen eine homogene Teilung des Raumes, die Wirkungsbereichsteilung genannt wird. Jede solche Wirkungsbereichsteilung ist gleichzeitig eine Teilung des Raumes in asymmetrische Einheiten, wenn man das Problem der Zuordnung der Ränder zu den asymmetrischen Einheiten zunächst einmal ausser acht lässt.

Die Polyeder, aus denen sich eine Wirkungsbereichsteilung aufbaut, sind im allgemeinen von der speziellen Parameterwahl für die Ausgangspunktkonfiguration abhängig (Koch & Fischer, 1972). Die Untersuchung des Wirkungsbereichsverhaltens der kubischen Gitterkomplexe mit einem und mit zwei Freiheitsgraden (Koch, 1972, 1973) hat nämlich folgendes gezeigt: Ein Parameterfeld der Dimension  $d$  zerfällt im allgemeinen in mehrere Teilbereiche der gleichen Dimension mit der Eigenschaft, dass sich innerhalb eines solchen Teilbereichs der Typ der Wirkungsbereichsteilung nicht ändert. Lediglich die Grösse der Polyederflächen kann von Punkt zu Punkt variieren. Die Grenzen zwischen diesen  $d$ -dimensionalen Teilbereichen mit den Dimensionen  $d-1$  bis 0 gehören jeweils zu eigenen Typen von Wirkungsbereichsteilungen. Die ecken- und flächenreichsten Polyeder treten dabei immer zu den  $d$ -dimensionalen Bereichen auf, während die einfachsten nur zu einem Punkt existieren. Deshalb ist nicht zu erwarten, dass man einfache asymmetrische Einheiten erhält, wenn man die Wirkungsbereiche für eine beliebig herausgegriffene Punktkonfiguration berechnet. Andererseits wäre der Aufwand unangemessen gross, wollte man das Wirkungsbereichsverhalten in allen allgemeinen Punktlagen der kubischen Raumgruppen

untersuchen, nur um auf diese Weise möglichst einfache asymmetrische Einheiten abzuleiten. Deshalb werden in dieser Arbeit zwei Möglichkeiten gezeigt, wie man mit den vorhandenen Kenntnissen über die Wirkungsbereichsteilungen zu den kubischen speziellen Punktlagen verhältnismässig einfache Polyeder als asymmetrische Einheiten für alle kubischen Raumgruppen bestimmen kann.

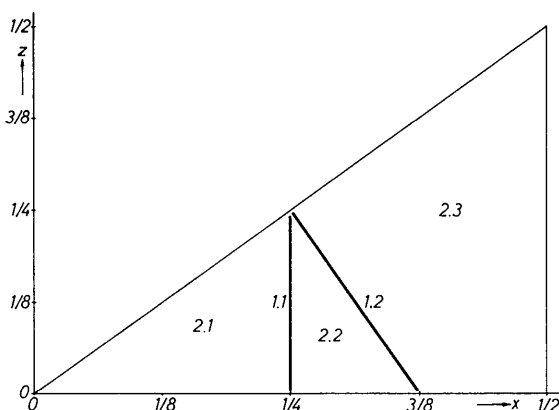


Fig. 1. Existenzbereiche der Typen von Wirkungsbereichsteilungen zu  $Im3m(k)$ .

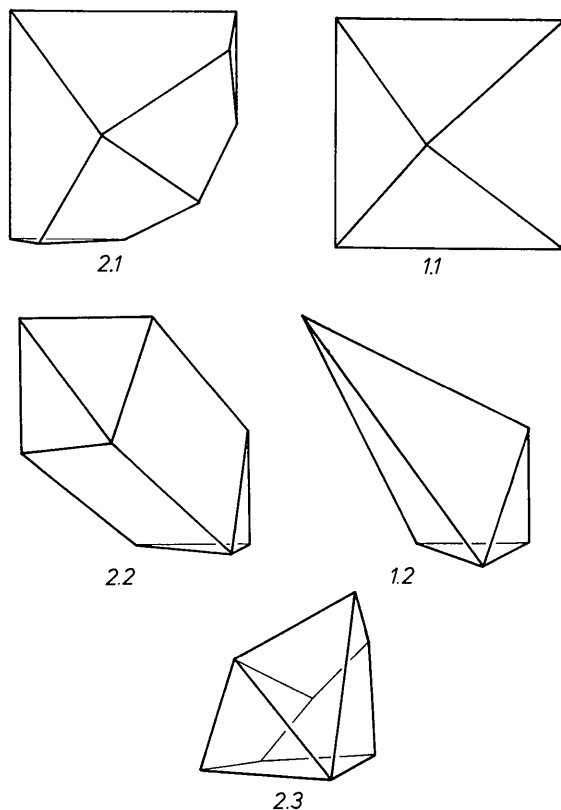


Fig. 2. Typen der Wirkungsbereichspolyeder zu  $Im3m(k)$ .

### Bestimmung asymmetrischer Einheiten mit Hilfe der Wirkungsbereiche von Grenzformen

Die meisten Gitterkomplexe mit drei Freiheitsgraden bzw. die meisten allgemeinen Punktlagen enthalten bei spezieller Koordinatenwahl solche Punktkonfigurationen, die – für sich allein betrachtet – eine höhere Symmetrie als die Raumgruppensymmetrie besitzen. Daher entsprechen solche Grenzformen speziellen Punktlagen gewisser Obergruppen der betrachteten Raumgruppe. Für das kubische Kristallsystem sind sie vollständig abgeleitet (Koch, 1974). Da die Wirkungsbereichsteilungen zu den kubischen Gitterkomplexen mit weniger als drei Freiheitsgraden ebenfalls bekannt sind (Koch, 1972), kennt man für fast alle kubischen Raumgruppen gewisse Wirkungsbereichsteilungen, die wegen der höheren Symmetrie der Grenzformen verhältnismässig einfach sind. Nur die allgemeinen Punktlagen von  $I4_32$  und  $Im3m$  enthalten keine Grenzformen (Koch, 1974). Aus der Menge der Wirkungsbereichspolyeder zu den Grenzformen der allgemeinen Punktlage einer Raumgruppe kann man die asymmetrische Einheit für diese Raumgruppe auswählen.

Am Beispiel einer Grenzform der allgemeinen Punktlage von  $Im3$  soll dieses Verfahren näher erläutert werden: Jede Punktconfiguration aus  $Im3$  mit der Punktsymmetrie 1 und einem Ausgangspunkt  $xxz$  lässt sich auch in  $Im3m$  auf den diagonalen Spiegelebenen mit der Punktsymmetrie  $m$  erzeugen. Fig. 1 zeigt für diese Punktlage den Parameterbereich, den man untersuchen muss, um alle auftretenden Typen von Wirkungsbereichsteilungen zu erfassen (Koch, 1972, 1973). Dieser Parameterbereich zerfällt in die Existenzbereiche von fünf verschiedenen Typen von Wirkungsbereichsteilungen, nämlich in die drei zweidimensionalen Existenzbereiche von 2.1, 2.2 und 2.3 und die eindimensionalen Bereiche von 1.1 und 1.2 auf den Grenzen dazwischen. In Fig. 2 sind die zugehörigen Typen der Wirkungsbereichspolyeder dargestellt. Wie oben erläutert, sind die Polyeder von 1.1 und 1.2 einfacher als die zu den übrigen drei Typen. Jedes dieser Polyeder stellt eine mögliche asymmetrische Einheit von  $Im3$  dar.

### Bestimmung von asymmetrischen Einheiten als Spaltpolyeder

Einem Vorschlag von Nowacki (1935) folgend, kann man die Wirkungsbereichspolyeder von Punkten spezieller Lage ihrer Punktsymmetrie entsprechend unterteilen. Beachtet man bei dieser Teilung auch die Raumgruppensymmetrie, so erhält man wieder eine homogene Raumteilung, wenn auch nicht notwendig in Wirkungsbereiche. Sie erfüllt aber alle Anforderungen an eine Teilung des Raumes in Polyeder asymmetrischer Einheiten. Daraus ergibt sich folgendes praktische Verfahren zur Ableitung von asymmetrischen Einheiten: Man spaltet die Wirkungsbereichspolyeder zu allen speziellen Punktlagen der Raumgruppe, für die

man eine asymmetrische Einheit sucht, ihrer Symmetrie entsprechend in möglichst einfache Polyeder auf. Alle so erzeugten Spaltpolyeder liefern mögliche asymmetrische Einheiten der untersuchten Raumgruppe.

$Im\bar{3}$  ist auch zur Veranschaulichung dieses Verfahrens geeignet. Zur Punktlage  $12(e) \times 0\frac{1}{2}$  von  $Im\bar{3}$  mit der Punktsymmetrie  $mm\bar{2}$  gibt es zwei Typen von Wirkungsbereichspolyedern (Fig. 3), nämlich 0.1 bei  $\frac{1}{4}0\frac{1}{2}$  (und den dazu symmetrieäquivalenten Punkten) und 1.1 sonst. Unterteilt man beide Polyeder ihrer Symmetrie entsprechend entlang der horizontalen und der vertikalen Spiegelebene, so erhält man im Falle des Typs 1.1 einen 7-Flächner, im Falle des Typs 0.1 wieder einen Vierflächner (Fig. 4). Beide Spaltpolyeder ergeben asymmetrische Einheiten von  $Im\bar{3}$ .

### Polyeder asymmetrischer Einheiten

Da es sich für eine bestimmte Raumgruppe nicht vorhersagen lässt, welches der beiden oben erläuterten Verfahren zu der einfacheren asymmetrischen Einheit führt, wurden beide Verfahren auf die kubischen Raumgruppen angewendet.\* Es wurden also die Wirkungsbereichspolyeder zu allen Grenzformen der allgemeinen Punktlage einer Raumgruppe und die Spaltpolyeder zu allen speziellen Punktlagen der Raumgruppe in die Betrachtung einbezogen. Dabei stellte sich heraus, dass viele der so abgeleiteten Polyeder für mehrere Raumgruppen die asymmetrische Einheit bilden können. Deshalb kommt man mit nur 15 verschiedenen Polyedern für die asymmetrischen Einheiten aller kubischen Raumgruppen (35 Raumgruppenklassen) aus (Fig. 5). Sie sind, wie in Tabelle 1, durch ein Polyedersymbol mit der Anzahl der Flächen und Ecken gekennzeichnet. Tabelle 1 enthält ausserdem die Gleichungen der Begrenzungsflächen und die Koordinaten der asymmetrischen Einheiten. Dabei wird immer auf die erste Aufstellung aus den *International Tables for X-ray Crystallography* (1965) Bezug genommen. In der letzten Spalte von Tabelle 1 sind die Raumgruppen aufgezählt, für die ein bestimmtes Polyeder die asymmetrische Einheit bilden kann. Für jede Raumgruppe ist die flächenärmste asymmetrische Einheit, die gefunden wurde, durch Fettdruck des Raumgruppensymbols gekennzeichnet. Wie man Tabelle 1 entnehmen kann, werden komplizierte Polyeder jeweils nur für eine einzige Raumgruppe als asymmetrische Einheit benötigt. Da es sich dabei immer um Untergruppen von  $Ia\bar{3}d$  handelt, ist das Auftreten dieser komplizierten Polyeder verständlich, wenn sich

\* Eine Unterscheidung zwischen Raumgruppe und Raumgruppenklasse (Fischer & Koch, 1974) ist im Rahmen dieser Arbeit nicht unbedingt nötig, da im kubischen Kristallsystem als metrischer Parameter nur die Kantenlänge der Elementarzelle eine Rolle spielt. Deshalb lassen sich alle Angaben über Wirkungsbereiche oder asymmetrische Einheiten einer Raumgruppe unmittelbar auf die ganze Klasse übertragen, wenn man sich mit den Koordinatenangaben auf die üblicherweise verwendete Kantenlänge als Einheit bezieht.

auch die Existenz einfacherer asymmetrischer Einheiten auf diese Weise natürlich nicht ausschliessen lässt.

### Die Ränder der asymmetrischen Einheiten

Definitionsgemäss ist aus jeder Punktconfiguration bzw. aus jeder Schar bezüglich der Raumgruppensymmetrie gleichwertiger Punkte in einer bestimmten asymmetrischen Einheit nur ein einziger Punkt enthalten. Da diese Bedingung im allgemeinen nicht mehr erfüllt ist, wenn der gesamte Rand eines Polyeders einbezogen wird, gehört dann nur ein Teil dieses Randes zur asymmetrischen Einheit. Diese Zugehörigkeit ist für das gleiche Polyeder von Raumgruppe zu Raumgruppe verschieden und muss deshalb für jede Raumgruppe gesondert untersucht werden.

Für jeden beliebigen Randpunkt einer asymmetrischen Einheit gilt folgendes: Ist  $p$  die Anzahl der Polyeder, die in dem Randpunkt aneinandertreffen, und  $n$  die Zähligkeit der Punktsymmetrie des Randpunktes, dann existieren auf dem gesamten Rand der asymmetrischen Einheit  $p/n$  verschiedene Punkte, die dem Ausgangspunkt gleichwertig sind. Nur einer dieser Punkte gehört zur asymmetrischen Einheit. Speziell für die Punkte einer Spiegelebene ist  $p=2$ ,  $n=2$  und  $p/n=1$ . Daraus folgt: Alle Grenzflächen einer asym-

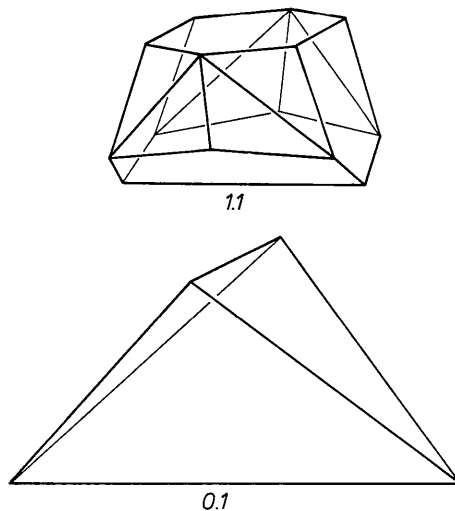


Fig. 3. Typen der Wirkungsbereichspolyeder zu  $Im\bar{3}(e)$ .

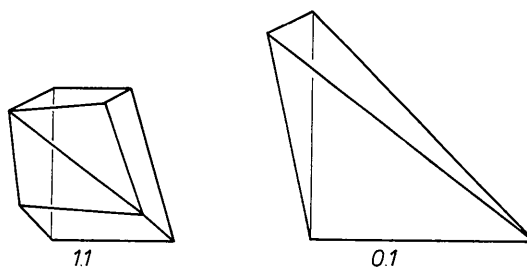


Fig. 4. Typen der Spaltpolyeder zu  $Im\bar{3}(e)$ .

metrischen Einheit, die von Spiegelebenen gebildet werden, gehören ganz zur asymmetrischen Einheit. Demgegenüber gibt es zu jedem inneren Punkt einer Fläche, der lediglich die Punktsymmetrie 1 besitzt, wegen  $p/n=2$  einen weiteren gleichwertigen Punkt auf dem Rand derselben asymmetrischen Einheit. Dieser zweite Punkt kann zur selben Fläche gehören, wenn in dieser Fläche ein Symmetrieelement (z.B. eine 2-zählige Achse) liegt. Anderenfalls gehört er zu einer weiteren Fläche.

Da Wirkungsbereichspolyeder immer mit ganzen Flächen aneinanderstossen, gilt für asymmetrische Einheiten, die mit Hilfe der Grenzformüberlegungen gewonnen wurden: Ist die Begrenzungsebene einer solchen asymmetrischen Einheit keine Spiegelebene, so wird die Grenzfläche entweder entsprechend einem in ihr liegenden Symmetrieelement in zwei kongruente Teile zerlegt, oder aber es existiert dann auf dem Rand der gleichen asymmetrischen Einheit eine zweite kongruente Fläche, die der ersten gleichwertig ist.

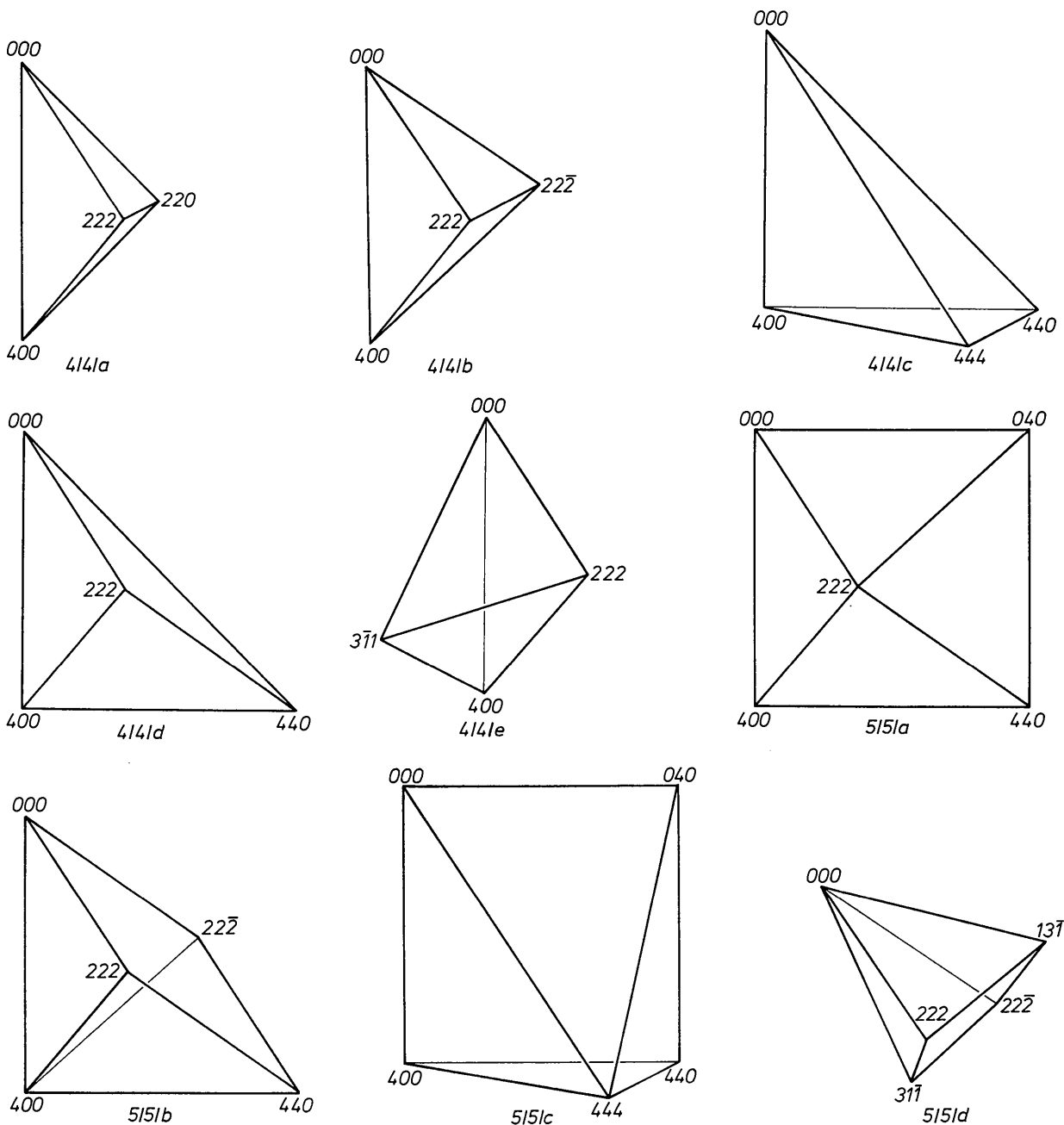


Fig. 5. Polyeder für asymmetrische Einheiten der kubischen Raumgruppen (Koordinaten in Achteln der Kantenlänge der Elementarzelle).

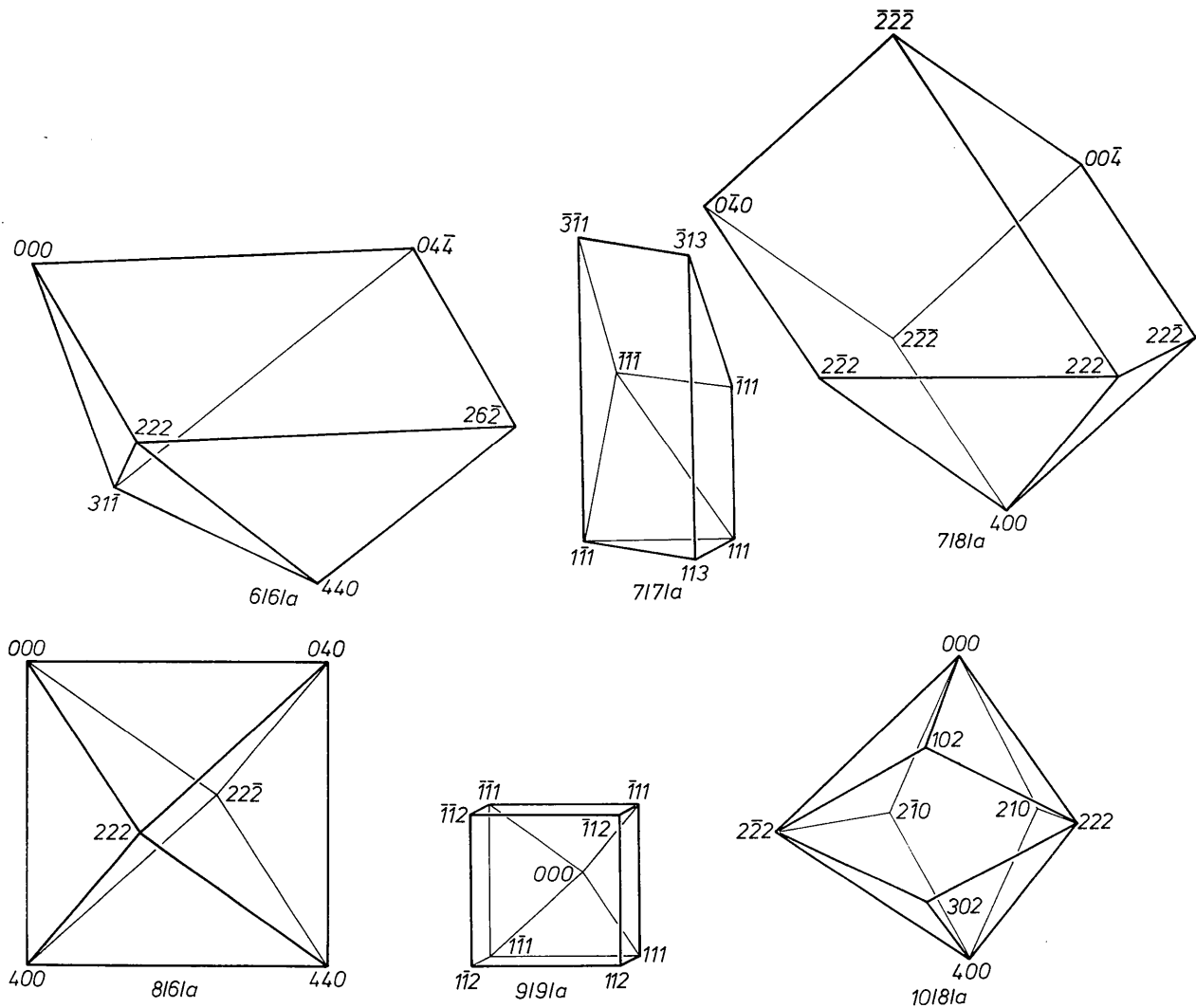


Fig. 5 (Fort.)

Asymmetrische Einheiten, die als Spaltpolyeder abgeleitet wurden, bilden häufig Raumteilungen, in denen die Einzelpolyeder nicht mit ganzen Flächen aneinanderstossen. Demzufolge wird die Zuordnung der Flächen zueinander in diesen Fällen komplizierter. Es kann z.B. eine Fläche in drei Teile zerfallen, von denen sich zwei wegen einer in der Fläche verlaufenden zweizähligen Achse entsprechen, während der dritte Teil einer kleinen weiteren Fläche gleichwertig ist.

Alle diese Überlegungen gelten für die Ecken und Kanten der asymmetrischen Einheiten ganz analog. Dabei macht die Festlegung von  $n$  über die Punktsymmetrie keine Schwierigkeiten. Jedoch ist es in vielen Fällen nicht einfach, festzustellen, wieviele Polyeder einer Raumteilung in einer Ecke oder Kante aneinanderstossen. Deshalb wurde bei der Untersuchung der Ränder der asymmetrischen Einheiten folgendermaßen vorgegangen:

Als erstes wurde festgestellt, welche Flächen oder Teile von Flächen sich entsprechen und welche Kanten oder Ecken demzufolge ebenfalls gleichwertig sind. Daraufhin wurden dann die übrigen Teile des Randes daraufhin untersucht, welche Ecken und Kanten durch weitere Symmetrieoperationen der Raumgruppe aufeinander abgebildet werden. Alle diese Informationen wurden gesammelt, und zum Schluss wurde dann ein möglichst einfacher Teil des Randes der asymmetrischen Einheit ausgewählt, der zur asymmetrischen Einheit dazugezählt werden soll. Da es sich herausstellte, dass der zugehörige Rand nicht in jedem Fall so ausgewählt werden kann, dass die gesamte asymmetrische Einheit eine konvexe Punktmenge bildet, wurde der Gesichtspunkt der Konvexität nicht in jedem Fall bei der Auswahl des Randes berücksichtigt.

In Tabelle 2 ist zu jeder Raumgruppe für die ein-

Tabelle 1. Polyeder für asymmetrische Einheiten der kubischen Raumgruppen

Pol.-Typ	Begrenzungsflächen	Eckpunkte	Raumgruppen
4/4/a	(a) $z=0$ ; (b) $x-y=0$ ; (c) $x+y=1$ ; (d) $y-z=0$ (a) $z=0$ ; (b) $x-y=0$ ; (c) $x+y=\frac{1}{2}$ ; (d) $y-z=0$	(1) 000; (2) 100; (3) $\frac{1}{2}10$ ; (4) $\frac{1}{2}\frac{1}{2}1$ (1) 000; (2) $\frac{1}{2}00$ ; (3) $\frac{1}{4}10$ ; (4) $\frac{1}{4}\frac{1}{2}1$	<i>I</i> 23; <i>Pn</i> 3; <i>P</i> 432; <i>P</i> 43 <i>m</i> <i>Fm</i> 3 <i>m</i> ; <i>Fm</i> 3 <i>c</i>
4/4/b	(a) $x-y=0$ ; (b) $x+y=\frac{1}{2}$ ; (c) $y-z=0$ ; (d) $y+z=0$	(1) 000; (2) $\frac{1}{2}00$ ; (3) $\frac{1}{4}\frac{1}{2}1$ ; (4) $\frac{1}{4}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	<i>Fd</i> 3; <i>F</i> 432; <i>F</i> 43 <i>m</i> ; <i>F</i> 43 <i>c</i>
4/4/c	(a) $x=\frac{1}{2}$ ; (b) $z=0$ ; (c) $x-y=0$ ; (d) $y-z=0$	(1) 000; (2) $\frac{1}{2}00$ ; (3) $\frac{1}{2}10$ ; (4) $\frac{1}{2}\frac{1}{2}1$	<i>Im</i> 3; <i>I</i> 43 <i>m</i> ; <i>Pm</i> 3 <i>m</i> ; <i>Pn</i> 3 <i>n</i>
4/4/d	(a) $z=0$ ; (b) $x-y=0$ ; (c) $x+z=\frac{1}{2}$ ; (d) $y-z=0$ (a) $z=0$ ; (b) $x-y=0$ ; (c) $x+z=1$ ; (d) $y-z=0$	(1) 000; (2) $\frac{1}{2}00$ ; (3) $\frac{1}{2}10$ ; (4) $\frac{1}{2}\frac{1}{2}1$ (1) 000; (2) 100; (3) 110; (4) $\frac{1}{2}\frac{1}{2}1$	<i>Fm</i> 3; <i>F</i> 432; <i>F</i> 43 <i>c</i> ; <i>Im</i> 3 <i>m</i> <i>P</i> 23
4/4/e	(a) $x+z=\frac{1}{2}$ ; (b) $y-z=0$ ; (c) $y+z=0$ ; (d) $x+y-2z=0$	(1) 000; (2) $\frac{1}{2}00$ ; (3) $\frac{1}{4}\frac{1}{2}1$ ; (4) $\frac{3}{8}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	<i>Fd</i> 3 <i>m</i> ; <i>Fd</i> 3 <i>c</i>
5/5/a	(a) $z=0$ ; (b) $x-z=0$ ; (c) $x+z=\frac{1}{2}$ ; (d) $y-z=0$ ; (e) $y+z=\frac{1}{2}$	(1) 000; (2) $\frac{1}{2}00$ ; (3) 010; (4) $\frac{1}{2}10$ ; (5) $\frac{1}{4}11$	<i>Im</i> 3; <i>Ia</i> 3; <i>I</i> 432; <i>Pn</i> 3 <i>n</i> ; <i>Pm</i> 3 <i>n</i>
5/5/b	(a) $x-y=0$ ; (b) $x+z=\frac{1}{2}$ ; (c) $x-z=\frac{1}{2}$ ; (d) $y+z=0$ ; (e) $y-z=0$	(1) 000; (2) $\frac{1}{2}00$ ; (3) $\frac{1}{2}10$ ; (4) $\frac{1}{4}\frac{1}{2}1$ ; (5) $\frac{1}{4}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	<i>F</i> 23; <i>I</i> 432; <i>I</i> 43 <i>m</i> ; <i>Pn</i> 3 <i>n</i> ; <i>Pn</i> 3 <i>m</i>
5/5/c	(a) $x=\frac{1}{2}$ ; (b) $y=\frac{1}{2}$ ; (c) $z=0$ ; (d) $x-z=0$ ; (e) $y-z=0$ (a) $x=\frac{1}{4}$ ; (b) $y=\frac{1}{4}$ ; (c) $z=0$ ; (d) $x-z=0$ ; (e) $y-z=0$	(1) 000; (2) $\frac{1}{2}00$ ; (3) 010; (4) $\frac{1}{2}10$ ; (5) $\frac{1}{4}\frac{1}{2}1$ (1) 000; (2) $\frac{1}{4}00$ ; (3) 010; (4) $\frac{1}{4}\frac{1}{2}0$ ; (5) $\frac{1}{4}\frac{1}{4}1$	<i>I</i> 23; <i>I</i> 2 <sub>1</sub> 3; <i>Pm</i> 3; <i>Pa</i> 3; <i>P</i> 432; <i>P</i> 43 <i>n</i> <i>Fm</i> 3 <i>c</i>
5/5/d	(a) $x+y=\frac{1}{2}$ ; (b) $x+z=0$ ; (c) $y+z=0$ ; (d) $2x-y-z=0$ ; (e) $x-2y+z=0$	(1) 000; (2) $\frac{1}{4}\frac{1}{2}1$ ; (3) $\frac{1}{4}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ; (4) $\frac{1}{8}\frac{3}{2}\frac{1}{2}$ ; (5) $\frac{3}{8}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	<i>Fd</i> 3; <i>F</i> 4 <sub>1</sub> 32
6/6/a	(a) $x-z=\frac{1}{2}$ ; (b) $y+z=0$ ; (c) $y+z=\frac{1}{2}$ ; (d) $2x-y-z=0$ ; (e) $x-2y+z=0$ ; (f) $2x-y+z=\frac{1}{2}$	(1) 000; (2) $\frac{1}{2}10$ ; (3) 0 $\frac{1}{2}$ 1; (4) $\frac{1}{4}\frac{1}{2}1$ ; (5) $\frac{3}{8}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ; (6) $\frac{1}{4}\frac{1}{2}1$	<i>P</i> 4 <sub>3</sub> 32
7/7/a	(a) $x=\frac{1}{8}$ ; (b) $y=\frac{1}{8}$ ; (c) $y=-\frac{1}{8}$ ; (d) $x-z=0$ ; (e) $y-z=0$ ; (f) $-y+z=\frac{1}{4}$ ; (g) $-x+y-z=\frac{1}{8}$	(1) $\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$ ; (2) $\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$ ; (3) $\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$ ; (4) $\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$ ; (5) $\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$ ; (6) $\frac{3}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$ ; (7) $\frac{3}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$	<i>I</i> 4 <sub>1</sub> 32
7/8/a	(a) $x-y=0$ ; (b) $x-y=\frac{1}{2}$ ; (c) $x+y=\frac{1}{2}$ ; (d) $x-z=0$ ; (e) $x-z=\frac{1}{2}$ ; (f) $x+z=\frac{1}{2}$ ; (g) $-y-z=\frac{1}{2}$	(1) $\frac{1}{2}00$ ; (2) 001; (3) 010; (4) $\frac{1}{2}\frac{1}{2}1$ ; (5) $\frac{1}{4}\frac{1}{2}1$ ; (6) $\frac{1}{4}\frac{1}{2}1$ ; (7) $\frac{1}{4}\frac{1}{2}1$ ; (8) $\frac{1}{4}\frac{1}{2}1$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 3
8/6/a	(a) $x-z=0$ ; (b) $x+z=0$ ; (c) $x-z=\frac{1}{2}$ ; (d) $x+z=\frac{1}{2}$ ; (e) $y-z=0$ ; (f) $y+z=0$ ; (g) $y-z=\frac{1}{2}$ ; (h) $y+z=\frac{1}{2}$ (a) $x-z=0$ ; (b) $x+z=0$ ; (c) $x-z=\frac{1}{4}$ ; (d) $x+z=\frac{1}{4}$ (e) $y-z=0$ ; (f) $y+z=0$ ; (g) $y-z=\frac{1}{4}$ ; (h) $y+z=\frac{1}{4}$	(1) 000; (2) $\frac{1}{2}00$ ; (3) 010; (4) $\frac{1}{2}10$ ; (5) $\frac{1}{4}\frac{1}{2}1$ ; (6) $\frac{1}{4}\frac{1}{2}1$ (1) 000; (2) 100; (3) 010; (4) $\frac{1}{2}10$ ; (5) $\frac{1}{4}\frac{1}{2}1$ ; (6) $\frac{1}{4}\frac{1}{2}1$	<i>I</i> 23; <i>Pn</i> 3; <i>Pa</i> 3; <i>P</i> 4 <sub>2</sub> 32; <i>P</i> 43 <i>n</i>
9/9/a	(a) $x=\frac{1}{8}$ ; (b) $x=-\frac{1}{8}$ ; (c) $y=\frac{1}{8}$ ; (d) $y=-\frac{1}{8}$ ; (e) $z=\frac{1}{8}$ ; (f) $x+z=0$ ; (g) $x+z=0$ ; (h) $y-z=0$ ; (i) $y+z=0$	(1) 000; (2) $\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$ ; (3) $\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$ ; (4) $\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$ ; (5) $\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$ ; (6) $\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$ ; (7) $\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$ ; (8) $\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$ ; (9) $\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$	<i>Ia</i> 3 <i>d</i>
10/8/a	(a) $z=0$ ; (b) $z=\frac{1}{2}$ ; (c) $2x+y-z=0$ ; (d) $2x-y-z=0$ ; (e) $2x+y+z=1$ ; (f) $2x-y+z=1$ ; (g) $x+2y+z=0$ ; (h) $x-2y+z=0$ ; (i) $x+2y-z=\frac{1}{2}$ ; (j) $x-2y-z=\frac{1}{2}$	(1) 000; (2) $\frac{1}{2}00$ ; (3) $\frac{1}{2}\frac{1}{2}1$ ; (4) $\frac{1}{2}\frac{1}{2}1$ ; (5) $\frac{1}{4}\frac{1}{2}0$ ; (6) $\frac{1}{4}\frac{1}{2}0$ ; (7) $\frac{1}{4}\frac{1}{2}1$ ; (8) $\frac{3}{8}01$	<i>F</i> 23; <i>Ia</i> 3; <i>I</i> 43 <i>d</i>

Tabelle 2. Die zu den asymmetrischen Einheiten gehörenden Ränder

R.G.	Pol.-Typ	Flächen	Kanten	Ecken
P23	4/4/d	$a(x \geq \frac{1}{2}, y \leq \frac{1}{2}); b(x \leq \frac{1}{2}); d$	1,2( $x \geq \frac{1}{2}$ ); 1,4; 2,4; ( $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ )	1; 4
F23	5/5/b	$a(x \leq \frac{1}{2}); d; e$	1,2; 1,4; 1,5; 2,4; 2,5	1; 2; 4; 5
I23	4/4/a	$a(x \leq \frac{1}{2}); d$	1,2( $x \leq \frac{1}{2}$ ); 1,4	1
P2,3	7/8/a]	$b; d; e$	1,5; 1,7; 3,6; 3,7; 4,8	3; 6; 7
I2,3	5/5/c	$a(y \geq \frac{1}{2}); b(z \geq \frac{1}{2}); c(x \leq \frac{1}{2}); e$	1,2( $x \leq \frac{1}{2}$ ); 1,5; 2,5( $y \geq \frac{1}{2}$ ); 3,4( $x \leq \frac{1}{2}$ )	1
Pm3	5/5/c	$a; b; c; e$	1,2; 1,5; 2,4; 2,5; 3,4; 4,5	1; 2; 4; 5
Pn3	4/4/a	$a(x \leq \frac{1}{2}); d$	1,2( $x \leq \frac{1}{2}$ ); 1,4( $x \leq \frac{1}{2}$ ); 2,4( $x \leq \frac{1}{2}$ )	1
Fm3	4/4/d	$a; b(x \leq \frac{1}{2}); d$	1,2; 1,3( $x \leq \frac{1}{2}$ ); 1,4; 2,4	1; 2; 4
Fd3	4/4/b	$c; d$	1,2; 1,3( $x \leq \frac{1}{2}$ ); 2,3; 2,4( $x \geq \frac{1}{2}$ )	1; 2
Im3	4/4/c	$a; b; d$	1,2; 1,3; 1,4( $x \leq \frac{1}{2}$ ); 2,3	1; 2
Pa3	5/5/c	$c; e$	1,2; 1,5	1; 2
Ia3	5/5/a	$a(x \leq \frac{1}{2}); c; d$	1,2( $x \leq \frac{1}{2}$ ); 1,5; 2,5	1; 5
P432	4/4/a	$a(x \leq \frac{1}{2}); b; d(x \leq \frac{1}{2})$	1,2( $x \leq \frac{1}{2}$ ); 1,3; 1,4; 3,4	1; 3; 4
P4,32	8/6/a	$c(y \leq \frac{1}{2}); d(y \leq \frac{1}{2}); e; f; g(x \geq \frac{1}{2}); h(x \geq \frac{1}{2})$	1,2; 1,5; 1,6; 2,4( $y \leq \frac{1}{2}$ ); 2,5; 2,6; 3,4( $x \geq \frac{1}{2}$ )	1; 2; 5; 6
F432	4/4/b	$a(z \geq 0); b(z \geq 0); c$	1,2; 1,5; 2,3; 3,4( $z \geq 0$ )	1; 2; 3
F4,32	5/5/d	$a(x \geq \frac{1}{2}); c; d(x \geq \frac{1}{2}); e(y \geq \frac{1}{2})$	1,2( $x \geq \frac{1}{2}$ ); 1,3; 2,5; 3,5	2; 3; 5
I432	5/5/a	$a(x - y \geq 0); c(y \leq \frac{1}{2}); d; e(x \geq \frac{1}{2})$	1,2; 1,5; 2,4( $y \leq \frac{1}{2}$ ); 2,5	1; 2; 5
P4,32	6/6/a	$a; d(x \leq \frac{1}{2}); e(y \leq \frac{1}{2}); f(x \geq \frac{1}{2})$	1,4( $x \leq \frac{1}{2}$ ); 1,5; 2,4( $x \geq \frac{1}{2}$ ); 3,5	1; 5
I4,32	7/7/a	$a(y + z \leq \frac{1}{2}); b(x + z \leq \frac{1}{2}); c(z - x \geq \frac{1}{2}); e; f(y \leq 0); g(y - x \leq \frac{1}{2})$	1,3; 1,5; 2,3( $y \leq 0$ ); 3,7; 4,5; 6,7( $y \leq 0$ )	1; 4; 7
P43m	4/4/a	$a(x \leq \frac{1}{2}); b; c; d$	1,2( $x \leq \frac{1}{2}$ ); 1,3; 1,4; 2,4; 3,4	1; 3; 4
F43m	4/4/b	$a; b; c; d$	1,2; 1,3; 1,4; 2,3; 2,4; 3,4	1; 2; 3; 4
I43m	4/4/c	$b; c; d$	1,2; 1,3; 1,4; 2,3( $y \leq \frac{1}{2}$ )	1; 2
P43n	5/5/c	$c; e$	1,2; 1,5; 2,4( $y \leq \frac{1}{2}$ ); 3,4( $x \leq \frac{1}{2}$ )	1; 2
F43c	4/4/b	$a; c$	1,2( $x \leq \frac{1}{2}$ ); 1,3; 2,3; 3,4( $z \geq 0$ )	1; 3
I43d	10/8/a	$a(x \geq \frac{1}{2}); b(y \geq 0); d; e; i; j$	1,3; 2,3; 2,5; 2,6; 3,7; 3,8	2; 5; 6; 8
Pm3m	4/4/c	$a; b; c; d$	1,2; 1,3; 1,4; 2,3; 2,4; 3,4	1; 2; 3; 4
Pn3n	4/4/c	$b; d$	1,2; 1,3; 1,4( $x \leq \frac{1}{2}$ ); 2,3( $y \leq \frac{1}{2}$ )	1; 2
Pm3n	5/5/a	$a; c(y \leq \frac{1}{2}); d; e(x \leq \frac{1}{2})$	1,2; 1,5; 2,4( $y \leq \frac{1}{2}$ ); 2,5; 3,4( $x \leq \frac{1}{2}$ )	1; 2; 5
Pn3m	5/5/b	$a; b(y \leq \frac{1}{2}); c(y \leq \frac{1}{2}); d; e$	1,2; 1,4; 1,5; 2,3( $y \leq \frac{1}{2}$ ); 2,4; 2,5	1; 2; 4; 5
Fm3m	4/4/a	$a; b; c; d$	1,2; 1,3; 1,4; 2,3; 2,4; 3,4	1; 2; 3; 4
Fm3c	4/4/a	$a; b; d(x \leq \frac{1}{2})$	1,2( $x \leq \frac{1}{2}$ ); 1,3; 1,4; 3,4	1; 3; 4
Fd3m	4/4/e	$a; b; c; d(x + y \leq \frac{1}{2})$	1,2; 1,3( $x \leq \frac{1}{2}$ ); 1,4; 2,3; 2,4	1; 2; 4
Fd3c	4/4/e	$b; d(x + y \leq \frac{1}{2})$	1,2( $x \leq \frac{1}{2}$ ); 1,3( $x \leq \frac{1}{2}$ ); 2,3( $x \leq \frac{1}{2}$ )	1
Im3m	4/4/d	$a; b; c(y \leq \frac{1}{2}); d$	1,2; 1,3; 1,4; 2,3( $y \leq \frac{1}{2}$ ); 2,4	1; 2; 4
Ia3d	9/9/a	$a(z - y \leq \frac{1}{2}, y + z \leq \frac{1}{2}); b(y > 0); c(x + z \geq \frac{1}{2}); d(z - x \leq \frac{1}{2}); e(y \geq 0); f; i$	1,2; 1,4; 2,4; 4,5; 6,7( $x \geq 0$ ); 7,9( $y \geq 0$ ); ( $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ )	1; 2; 4

fachste zugehörige asymmetrische Einheit ein Vorschlag angegeben, welche Teile des Randes man auswählen kann. Flächen sind dabei durch die gleichen Buchstaben und Ecken durch die gleichen Ziffern wie in Tabelle 1 gekennzeichnet. Für eine Kante stehen jeweils die Ziffern der zugehörigen Eckpunkte. Gehören Flächen oder Kanten nur zu einem Teil der asymmetrischen Einheit an, dann ist dieser Teil durch eine Ungleichung gekennzeichnet. Alle nicht aufgeführten Flächen, Kanten und Ecken werden nicht zur asymmetrischen Einheit gerechnet.

Man kann eine asymmetrische Einheit mit Hilfe der Zugehörigkeit ihrer Punkte zu den verschiedenen Punktlagen einer Raumgruppe in Teilmengen zerlegen. Nach Konstruktion ist dabei die Teilmenge der Punkte allgemeiner Lage immer einfach zusammenhängend und trivialerweise ebenso jeder Punkt einer Punktlage ohne Freiheitsgrad. Demgegenüber sind die Teilmengen, die zu Punktlagen mit einem oder mit zwei Freiheitsgraden gehören, wegen der hier bevorzugten einfachen Polyeder in vielen Fällen nicht einfach zusammenhängend.

Da Punkte spezieller Lagen immer auf dem Rand einer asymmetrischen Einheit liegen, bilden die Teilmengen einer asymmetrischen Einheit, die zu Punktlagen mit zwei Freiheitsgraden gehören, Flächen der asymmetrischen Einheit. Dagegen können die Teilmengen zu Punktlagen mit einem Freiheitsgrad auf Kanten oder auf Flächen liegen. Entsprechend sind Punkte von Punktlagen ohne Freiheitsgrad nicht notwendig Eckpunkte der asymmetrischen Einheit.

#### Literatur

- FISCHER, W. & KOCH, E. (1974). *Z. Kristallogr.* Im Druck.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1965). Vol. I, 2nd ed. Birmingham: Kynoch Press.  
 KOCH, E. (1972). *Wirkungsbereichspolyeder und Wirkungsbereichsteilungen zu kubischen Gitterkomplexen mit weniger als drei Freiheitsgraden.* Diss. Marburg.  
 KOCH, E. (1973). *Z. Kristallogr.* **138**, 196–215.  
 KOCH, E. (1974). *Z. Kristallogr.* Im Druck.  
 KOCH, E. & FISCHER, W. (1972). *Z. Kristallogr.* **135**, 73–92.  
 NOWACKI, W. (1935). *Homogene Raumteilung und Kristallstruktur.* Diss. Zürich.