From the final values of the co-ordinates, including those of the hydrogen atoms, the F values were recalculated with the results tabulated in Table 5, where the overall discrepancy between measured and calculated values amounts to 15%. For these calculations a single composite atomic scattering factor curve was employed, derived from the experimental measurements with the carbon, nitrogen and hydrogen coefficients weighted in the ratio of 7 : 6 : 1.

In conclusion we desire to express our thanks to Imperial Chemical Industries Ltd. for a grant and a supply of hexamethylenediamine, and also to the Department of Scientific and Industrial Research for a further grant to one of us (W. P. B.).

References

BINNIE, W. P. & ROBERTSON, J. M. (1949 *a*). *Acta Cryst.* **2**, 116.
BINNIE, W. P. & ROBERTSON, J. M. (1949 *b*). *Acta Cryst.* **2**, 180.
PAULING, L. (1939). *The Nature of the Chemical Bond.* Cornell: University Press.
ROBERTSON, J. M. (1943). *J. Sci. Instrum.* **20**, 175.
ROBERTSON, J. M. (1948). *J. Sci. Instrum.* **25**, 28.

Acta Cryst. (1950). **3**, 429

Die vollständige und eindeutige Kennzeichnung der Raumsysteme durch Charakterentafeln. II.

VON PAUL NIGGLI
Mineralogisch-petrographisches Institut der E.T.H., Zürich, Schweiz

(*Eingegangen am* 30. *März* 1950)

The method of representing space groups by tables of characters given in a previous communication is now extended to space groups with face- or body-centred translation groups and to those of the tetragonal, hexagonal and cubic systems.

(*a*) Digonale Raumsysteme mit mehrfach primitiver Translationsgruppe

In diesem zweiten Teil erfolgt die Erweiterung der Raumsystemscharakterisierung auf Raumsysteme mit mehrfach primitiven Translationsgruppen und mit höher als zweizähligen Achsen. Wiederum dienen die holoedrischen Raumsysteme mit einem Symmetriezentrum im Nullpunkt als Ausgangssysteme, aus denen sich die hemiedrischen und tetartoedrischen als Untergruppen ergeben, eventuell vermehrt um jene Untergruppen, die Schraubenachsenscharen enthalten, welche mit Holoedrie unverträglich sind. Mit wenigen Ausnahmen umfasst bereits Tabelle 2 (Niggli, 1949, S. 268–9) alle notwendigen quadratischen Grundsymbole. Zu den als Raumsystemscharakteren bezeichneten Werten, die sich auf x, y, z beziehen, kommen bei basisflächenzentriertem Gitter Werte hinzu, die in den entsprechenden Kolonnen operativ mit $\bar{1}, \bar{1}, 1$ multipliziert werden müssen; bei innenzentriertem Gitter treten als solche Operatoren $\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}$ und bei allseitig flächenzentriertem Gitter $\bar{1}\ \bar{1}\ 1$, $\bar{1}\ 1\ \bar{1}$, $1\ \bar{1}\ \bar{1}$ hinzu. Ein Beispiel D_{2h}^{21}–*Cmma* diene zur Erläuterung für orthorhombisch basisflächenzentriert: D_{2h}^{21} geht aus D_{2h}^{3} und (0, 0, 0; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0) hervor und ergibt als vollständiges Gruppensymbol:

D_{2h}^{21}

x	y	z
$\bar{1}$	$\bar{1}$	1
1	1	1
$\bar{1}$	1	1
$\bar{1}$	1	1

Aus ihm lassen sich wiederum alle Symmetrieelemente, die Auswahlregeln, Punktsymmetrien und Untergruppen ablesen. Zum Beweis wollen wir die Multiplikationen durchführen und die Ergebnisse jeweilen in einer zweiten Horizontalzeile anführen.

D_{2h}^{21}

i_d	x	y	z	i_s			
							x, y, z; $x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z$
h	1 $\bar{1}$	1 $\bar{1}$	1		$(100)_0$ SE	$[100]_{00}$ Digyre	$\bar{x}, y, z$; $\bar{x}+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z$
				k	$(100)_{\frac{1}{4}}$ GSE $\frac{1}{2}b$	$[100]_{\frac{1}{4}0}$ Schraubenachse	$x, \bar{y}, \bar{z}$; $x+\frac{1}{2}, \bar{y}+\frac{1}{2}, \bar{z}$
k	$\bar{1}$ 1	1 $\bar{1}$	1	h	$(010)_0$ GSE $\frac{1}{2}a$	$[010]_{\frac{1}{4}0}$ Digyre	$x+\frac{1}{2}, \bar{y}, z$; $x, \bar{y}+\frac{1}{2}, z$
					$(010)_{\frac{1}{4}}$ SE	$[010]_{00}$ Schraubenachse	$\bar{x}+\frac{1}{2}, y, \bar{z}$; $\bar{x}, y+\frac{1}{2}, \bar{z}$
	$\bar{1}$ 1	1 $\bar{1}$	1	h	$(001)_0$ GSE $\frac{1}{2}b$	$[001]_{\frac{1}{4}0}$ Digyre	$x+\frac{1}{2}, y, \bar{z}$; $x, y+\frac{1}{2}, \bar{z}$
				k	$(001)_0$ GSE $\frac{1}{2}a$	$[001]_{0\frac{1}{4}}$ Digyre	$\bar{x}+\frac{1}{2}, \bar{y}, z$; $\bar{x}, \bar{y}+\frac{1}{2}, z$
					0,0,0 und $\frac{1}{4},\frac{1}{4},0$	Symmetriezentren	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; $\bar{x}+\frac{1}{2}, \bar{y}+\frac{1}{2}, \bar{z}$

Die (nach den in der ersten Mitteilung angegebenen Regeln) aus den Charakteren ableitbaren Symmetrieelemente und Koordinatentripel sind rechts des Quadrates angeführt, wobei das Einzelelement jeweilen durch die ganze Schar zu ergänzen ist. Nach den erläuterten Gesetzen (Niggli, 1949) ergeben sich auch sofort die Auswahlregeln:

Integral: (hkl) nur mit $h+k=2n$ vorhanden,
($0kl$) mit $k=2n$, ($h0l$) mit $h=2n$, ($hk0$) mit $h=2n$, $k=2n$, usw.

Die speziellen Auslöschungsgesetze sind besser durch diejenigen der massgebenden geometrischen Oerter zu ersetzen und nach den Regeln ableitbar, die von Niggli (1950) erläutert wurden. Der Strukturfaktor (mit $B=0$) lässt sich unmittelbar hinschreiben. Die normalen

Untergruppen D_2^6, C_{2v}^{15}, C_{2v}^{11}, C_{2h}^3, C_{2h}^4, C_2^3, C_2^1, C_s^3, C_s^2, C_i^1 werden durch die Tafel für D_{2h}^{21} genau so bestimmt, wie das in der ersten Mitteilung (Niggli, 1949) für die dort auftretenden Untergruppen erläutert wurde.

Mühelos lassen sich jedoch weitere für die Strukturanalyse sehr wichtige Angaben gewinnen. Zunächst enthält, was fast stets übersehen wurde, D_{2h}^{21} auch auf die einfache Translationsgruppe bezügliche Untergruppen. Auf den bereits gewählten Nullpunkt bezogen erhalten wir die als Untergruppen auftretenden D_{2h}^{1-16}, indem wir aus dem Gesamtgruppensymbol alle Einzelgruppensymbole, die den Aufbauregeln für einfache Gitter (in einer Vertikalkolonne kein oder zwei Minuszeichen) gehorchen, herausschreiben. Es sind für D_{2h}^{21}:

$$\begin{array}{c|ccc|c} i_d & & & & i_s \\ \hline & 1 & 1 & 1 & \\ & \bar{1} & 1 & 1 & h \\ & \bar{1} & 1 & 1 & h \\ \hline \end{array} \qquad \begin{array}{c|ccc|c} i_d & & & & i_s \\ \hline & 1 & 1 & 1 & \\ k & 1 & \bar{1} & 1 & \\ & 1 & \bar{1} & 1 & k \\ \hline \end{array} \qquad \begin{array}{c|ccc|c} i_d & & & & i_s \\ \hline h & \bar{1} & \bar{1} & 1 & k \\ & \bar{1} & 1 & 1 & h \\ & 1 & \bar{1} & 1 & k \\ \hline \end{array} \qquad \begin{array}{c|ccc|c} i_d & & & & i_s \\ \hline h & \bar{1} & \bar{1} & 1 & k \\ k & 1 & \bar{1} & 1 & \\ & \bar{1} & 1 & 1 & h \\ \hline \end{array}$$

$$D_{2h}^3 \qquad\qquad D_{2h}^5 \qquad\qquad D_{2h}^8 \qquad\qquad D_{2h}^{11}$$

Die zugehörigen Raumgruppen erhält man nach Vergleich mit Tabelle 2 der ersten Mitteilung, und damit auch deren Untergruppen. Das auf Symmetriesätzen beruhende Ableitungsschema ist sehr einfach. Aus dem an erster Stelle mitgeteilten Generalsymbol (als Quadrat für sich D_{2h}^3) erhält man die übrigen D_{2h} mit primitivem Parallelepiped, indem je zwei Horizontalzeilen mit $\bar{1}\ \bar{1}\ 1$, bezogen auf $x\ y\ z$, multipliziert werden.

Nun besitzt aber D_{2h}^{21}, wie jedes einfach flächenzentrierte orthorhombische Raumsystem, zweierlei Symmetriezentren, und es muss, um alle Möglichkeiten zu erfassen, auch die isomorphe Darstellung, bezogen auf die zweite Sorte von Symmetriezentren, erfolgen, die um $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, 0 gegenüber der ersten verschoben sind. Im Sonderfall erhält man nach den Regeln der Koordinatentransformation aus den vorausgegangenen Symbolen diese Darstellung, indem man *alle* Charaktere für $x\ y$ (erste und zweite Vertikalkolonne), sofern sie nicht d-Charaktere sind, mit $\bar{1}$ multipliziert. (Man kann auch die entsprechenden d-Charaktere vertauschen (statt $1\ \bar{1}$ schreiben $\bar{1}\ 1$) und die übrigen Charaktere unverändert lassen.) Es wird somit das Generalsymbol für D_{2h}^{21}, bezogen auf die zweite Sorte von Symmetriezentren, zu:

$$D_{2h}^{21} \quad \begin{array}{|ccc|c} x & y & z & \\ \bar{1} & \bar{1} & 1 & \\ \hline 1 & \bar{1} & 1 & k \\ 1 & 1 & 1 & \\ 1 & \bar{1} & 1 & k \\ \hline \end{array} = \begin{array}{c|ccc|c} \hline h & 1_{\bar{1}} & \bar{1}_{1} & 1 & k \\ k & 1_{\bar{1}} & 1_{\bar{1}} & 1 & h \\ & 1_{\bar{1}} & \bar{1}_{1} & 1 & k\,h \\ \hline \end{array}$$

woraus sich ohne weiteres die gleichen allgemeinen Auslöschungsgesetze ergeben, jedoch die Symmetrieelemente in neuer Lage. Als einfache Untergruppen resultieren:

$$\begin{array}{c|ccc|c} \hline & 1 & \bar{1} & 1 & k \\ & 1 & 1 & 1 & \\ & 1 & \bar{1} & 1 & k \\ \hline \end{array} \qquad \begin{array}{c|ccc|c} \hline & 1 & \bar{1} & 1 & k \\ k & \bar{1} & \bar{1} & 1 & h \\ & \bar{1} & 1 & 1 & h \\ \hline \end{array} \qquad \begin{array}{c|ccc|c} \hline h & \bar{1} & 1 & 1 & \\ & 1 & 1 & 1 & \\ & \bar{1} & 1 & 1 & h \\ \hline \end{array} \qquad \begin{array}{c|ccc|c} \hline h & \bar{1} & 1 & 1 & \\ k & \bar{1} & \bar{1} & 1 & h \\ & 1 & \bar{1} & 1 & k \\ \hline \end{array}$$

$$D_{2h}^3 \qquad\qquad D_{2h}^8 \qquad\qquad D_{2h}^5 \qquad\qquad D_{2h}^{11}$$

Man sieht somit, dass D_{2h}^{21} (basisflächenzentriert) aus entsprechenden Formen von D_{2h}^3, D_{2h}^5, D_{2h}^8, D_{2h}^{11} mit $\bar{1}\ \bar{1}\ 1$ als Operatoren hervorgeht und versteht schon anhand dieses Beispieles, dass die Ableitung aller D_{2h} mit basisflächenzentrierter Translationsgruppe aus D_{2h} mit einfacher Translationsgruppe nicht zu 16 neuen Fällen führt. Indem man die D_{2h} mit einfacher Translationsgruppe zusammenfasst, die nach den oben mitgeteilten Rechenregeln auseinander hervorgehen, erhält man in der Tat nur neu:

$$D_{2h}^{17},\ D_{2h}^{18},\ D_{2h}^{19},\ D_{2h}^{20},\ D_{2h}^{21}, \text{ und } D_{2h}^{22}.$$

Es enthält, um noch ein Beispiel zu erwähnen, D_{2h}^{19} neben D_{2h}^1 Formen von D_{2h}^4, D_{2h}^5, D_{2h}^7, D_{2h}^9 und D_{2h}^{13} als Untergruppen.

Selbstverständlich erhält man die seitenflächenzentrierten orthorhombischen Raumgruppen entweder nach dem Seite 264 der ersten Mitteilung angegebenen Schema der Gewinnung aller Aufstellungsmöglichkeiten, oder indem man von einem D_{2h} einfacher Translationsgruppen ausgeht und als Operatoren $\bar{1}\ 1\ \bar{1}$ oder $1\ \bar{1}\ \bar{1}$ wählt. Für orthorhombische Raumsysteme mit innenzentrierter Translationsgruppe werden die Operatoren zu $\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}$.

D_{2h}^{26} ergibt beispielsweise folgendes Generalsymbol:

$$\begin{array}{|ccc|c} x & y & z & \\ \bar{1} & \bar{1} & \bar{1} & \\ \hline 1 & 1 & \bar{1} & l \\ 1 & 1 & \bar{1} & l \\ 1 & 1 & 1 & \\ \hline \end{array} = \begin{array}{c|ccc|c} \hline h & 1_{\bar{1}} & 1_{\bar{1}} & \bar{1}_{1} & l\,k \\ k & 1_{\bar{1}} & 1_{\bar{1}} & \bar{1}_{1} & l\,h \\ l & 1_{\bar{1}} & 1_{\bar{1}} & 1_{\bar{1}} & h+k \\ \hline \end{array}$$

Aus ihm lassen sich sofort die Auswahlregeln ableiten:

Integral $h+k+l=2n$;

$(0kl)$ nur mit $k=2n$, $l=2n$;

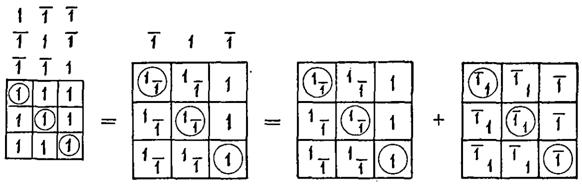
$(h0l)$ nur mit $h=2n$, $l=2n$;

$(hk0)$ nur mit $h+k=2n$.

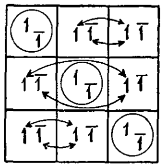
Die Lage und Art aller Symmetrieelemente ist wiederum (wie oben bei D_{2h}^{21}) völlig charakterisiert. Die D_{2h} mit einfacher Translationsgruppe werden als Untergruppen erhalten, indem abwechselnd die Charaktere von je zwei Horizontalzeilen des Grundsymbols mit $\bar{1}$ (für x), $\bar{1}$ (für y), $\bar{1}$ (für z) multipliziert werden. Man erhält neben D_{2h}^3 noch D_{2h}^9 und D_{2h}^{14}. Ein weiteres Symmetriezentrum liegt in $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$. Darauf bezogen erhält man die Charaktere durch Multiplikation aller Charaktere, die nicht d-Charaktere sind, mit $\bar{1}$. So enthält D_{2h}^{26}, auf den zweiten Nullpunkt bezogen, noch D_{2h}^4, D_{2h}^{10}, D_{2h}^{11} als Untergruppen. Auch hier sind natürlich die Koordinatentripel gleichwertiger Punktlagen sofort explizite darstellbar.

Die Ableitung von vier und nur vier orthorhombischen Raumsystemen mit innenzentrierter Translationsgruppe ist sehr einfach, da jeweilen zwei, vier oder sechs Ausgangsuntergruppen das gleiche Resultat ergeben, was unmittelbar aus den Rechenregeln folgt.

Die orthorhombisch flächenzentrierte Raumgruppe D_{2h}^{23} ist gegeben durch



D_{2h}^{23} können wir auch noch vereinfacht schreiben:

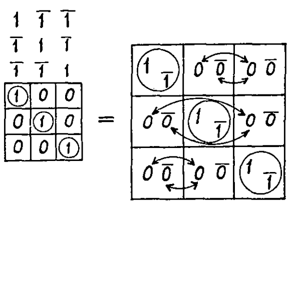


wobei für die Bildung der Symmetrieelemente gilt, dass für die hochstehenden Charaktere der d-Werte die jeweilen ersten oder jeweilen zweiten Charaktere der übrigen Teilquadrate zu benutzen sind, für die tiefstehenden Charaktere die zwei inneren oder zwei äusseren der übrigen Teilquadrate.

Daraus lassen sich sofort Art und Lage aller Symmetrieelemente, die Tripel zusammengehöriger Koordinatenwerte und die Auswahlregeln aufschreiben. (Eine Spiegelebene ist, bezogen auf die Achsen des Elementarparallelepipedes, immer zugleich eine Gleitspiegelebene mit halber Diagonale als Gleitkomponente, da ja die halbe Diagonale bereits für sich Deckoperation ist.)

Zu 0, 0, 0 kommen als Symmetriezentrenscharen $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$, $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}$ und $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ hinzu, auf die, analog wie bisher, die Aufstellungen neu bezogen werden können. Nun ergibt sich aber ein zweites allseitig flächenzentriertes Raumsystem (D_{2h}^{24}), bei dem Viertel der Flächendiagonalen als Gleitkomponenten auftreten und damit in den Koordinatenwerten zusammengehöriger Punkte $\frac{1}{4}$ als Zusatzgrössen. Hier setzen sich die Scharen der Symmetrieelemente nicht mehr zu Scharen D_{2h} von einfacher Translationsgruppe zusammen. Da unsere Charaktere gegeben sind durch cos (2π. Zusatztranslation), ergibt sich jetzt bei $\frac{1}{4}$ als Zusatztranslation der Charakter $0 = \cos 2\pi/4$ (bzw. bei $\frac{3}{4}$ als $\cos 3.2\pi/4 = \bar{0}$).

Das Generalsymbol für dieses Raumsystem, bezogen auf ein Symmetriezentrum als Nullpunkt, lautet somit:



woraus sich nach unseren Rechenregeln ergibt:

aus $\bar{x}, y+\frac{1}{4}, z+\frac{1}{4} \rightarrow (100)_0 = $ G S E $\frac{1}{4}b+\frac{1}{4}c$ oder $\frac{3}{4}b+\frac{3}{4}c$
$= -(\frac{1}{4}b+\frac{1}{4}c)$

aus $\bar{x}+\frac{1}{2}, y+\frac{3}{4}, z+\frac{1}{4} \rightarrow (100)_{\frac{1}{4}} = $ G S E $\frac{3}{4}b+\frac{1}{4}c$ oder $\frac{1}{4}b+\frac{3}{4}c$

aus $x, \bar{y}+\frac{1}{4}, \bar{z}+\frac{1}{4} \rightarrow [100]_{\frac{1}{8}\frac{1}{8}}$ oder $[100]_{\frac{3}{8}\frac{3}{8}}$ = Digyrenschar

aus $x+\frac{1}{2}, \bar{y}+\frac{3}{4}, \bar{z}+\frac{1}{4} \rightarrow [100]_{\frac{3}{8}\frac{1}{8}}$ oder $[100]_{\frac{1}{8}\frac{3}{8}}$
= Schraubenachsenschar, usw.

Die Symmetriezentren liegen wiederum in $0,0,0$, $\frac{1}{4},\frac{1}{4},0$, $\frac{1}{4},0,\frac{1}{4}$, $0,\frac{1}{4},\frac{1}{4}$, hier mit den Zusatztranslationen zur Bildung der Scharen entsprechend Addition von $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$, $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$, $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2},0,0$, $0,\frac{1}{2},0$, $0,0,\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$. Es wäre sehr interessant, den Strukturfaktor, bezogen auf diese neue Nullpunktslage, die leider strukturanalytisch selten benutzt wird, anzugeben; doch würde das an dieser Stelle zu weit führen.

(*b*) Die wirteligen und die kubischen Raumsysteme

Die wirteligen und kubischen Raumsysteme gehen aus digonalen hervor durch zusätzliche Drehungen oder Schraubungen um drei-, vier- oder sechszählige Achsen. Deshalb bieten sie für ihre charakteristische und vollständige Darstellung keinerlei Schwierigkeiten, im Gegenteil: jetzt erst bewährt sich die Methode vollkommen und führt zu Uebersichten und neuen Einsichten in das Wesen der verschiedenen Raumgruppen, die, wie andernorts dargetan werden soll, bei der Strukturbestimmung grosse Dienste leisten. Da hier nur das Prinzip zu erläutern ist, können wir uns kurz fassen.

Aus den D_{2h}-Gruppen mit einfacher Translationsgruppe erhält man sofort alle D_{4h} mit einfacher Translationsgruppe nach folgenden Prinzipien:

1. Es kommen nur D_{2h}-Raumsysteme der Tabelle 2 der ersten Mitteilung in Frage, die bei Vorhandensein von Digyren $\|c$ in irgend einer Aufstellung in erster und zweiter Horizontalzeile gleichen Bau haben, denn durch die Drehung um 90° werden a und b gleichwertig. Es sind das: D_{2h}^{1}, D_{2h}^{2}, D_{2h}^{3}, D_{2h}^{4}, D_{2h}^{9}, D_{2h}^{10}, D_{2h}^{12}, D_{2h}^{13}, d.h. es sind Raumsysteme D_{2h}, die nur eine oder drei verschiedene Aufstellungsmöglichkeiten in der genannten Tabelle besitzen. Aus dem gleichen Grund kommen von den einfach basisflächenzentrierten D_{2h}-Raumgruppen D_{2h}^{17} und D_{2h}^{18} nicht in Frage, doch enthält jedes D_{4h} einfacher Translationsgruppe je ein D_{2h}^{19} oder D_{2h}^{20} oder D_{2h}^{21} oder D_{2h}^{22}.

2. Jedes der acht D_{2h} einfacher Translationsgruppe ergibt je ein Raumsystem D_{4h} mit einer Tetragyre und eines mit einer Tetrahelicogyre, die zugleich zweizählige Drehungsachse ist. Damit sind die 16 D_{4h}-Raumsysteme einfacher Translationsgruppe abgeleitet.

3. Die Generalsymbole ergeben sich aus den entsprechenden Generalsymbolen der D_{2h}-Gruppe, wenn nicht nur $x\,y\,z$, sondern auch Koordinatenwerte, die durch die Deckoperation einer Drehung um 90° um die c-Richtung daraus hervorgehen, den durch die Charaktere bestimmten Operationen unterworfen werden. Folgendes Beispiel erläutert das Vorgehen.

D_{4h}^5 entsteht aus D_{2h}^9 und enthält auch D_{2h}^{19}. Seine vollständige Charakterentafel lautet:

$$D_{4h}^5 \qquad \begin{array}{cccccc} & y & \bar{x} & z & \\ & x & y & z & \\ h & \bar{1} & \bar{1} & 1 & k \\ k & \bar{1} & \bar{1} & 1 & h \\ & 1 & 1 & 1 & \\ & \bar{x} & \bar{y} & \bar{z} & \\ & \bar{y} & x & \bar{z} & \end{array}$$

Es werden sowohl $x\,y\,z$ wie $y\,\bar{x}\,z$ den Operationen von D_{2h} unterworfen. Die $\overset{\pm}{y}\,\overset{\pm}{x}\,\overset{\pm}{z}$-Werte nehmen dann zum Punkt $x\,y\,z$ Stellungen ein, die durch Operation C_4, S_4 und Spiegelungen und Drehungen an den Diagonalelementen zustande kommen. Es ist vielleicht zweckmässig, in Form von Koordinaten aufzuschreiben, was dieses Symbol aussagt:

x	y	z	
			Identität
$\bar{x}+\frac{1}{2}$	$y+\frac{1}{2}$	z	$(100)_{\frac{1}{4}}$ GSE $\frac{1}{2}b$
$x+\frac{1}{2}$	$\bar{y}+\frac{1}{2}$	$\bar{z}$	$[100]_{\frac{1}{4}0}$ Schraubenachse
$x+\frac{1}{2}$	$\bar{y}+\frac{1}{2}$	z	$(010)_{\frac{1}{4}}$ GSE $\frac{1}{2}a$
$\bar{x}+\frac{1}{2}$	$y+\frac{1}{2}$	$\bar{z}$	$[010]_{\frac{1}{4}0}$ Schraubenachse
x	y	$\bar{z}$	$(001)_0$ SE
$\bar{x}$	$\bar{y}$	z	$[001]_{00}$ Digyre
$\bar{x}$	$\bar{y}$	$\bar{z}$	SZ in 000

y	$\bar{x}$	z		
			$[001]_{00}$ Tetragyre (Uhrzeigersinn)	
$\bar{y}+\frac{1}{2}$	$\bar{x}+\frac{1}{2}$	z	$(110)_0$ GSE $\frac{1}{2}d$	$(110)_{\frac{1}{2}}$ SE
$y+\frac{1}{2}$	$x+\frac{1}{2}$	$\bar{z}$	$[110]_{00}$ Schraubenachse	$[110]_{\frac{1}{2}0}$ Digyre
$y+\frac{1}{2}$	$x+\frac{1}{2}$	z	$(1\bar{1}0)_0$ GSE $\frac{1}{2}d$	$(1\bar{1}0)_{\frac{1}{2}}$ SE
$\bar{y}+\frac{1}{2}$	$\bar{x}+\frac{1}{2}$	$\bar{z}$	$[1\bar{1}0]_{00}$ Schraubenachse	$[1\bar{1}0]_{\frac{1}{2}0}$ Digyre
y	$\bar{x}$	$\bar{z}$	S_4 in 000 (Uhrzeigersinn)	
$\bar{y}$	x	z	$[001]_{00}$ Tetragyre (Gegensinn)	
$\bar{y}$	x	$\bar{z}$	S_4 in 000 (Gegensinn)	

Um rasch die Symmetrieelemente und Koordinatentripel zu finden, hat man sich zu merken:

1. Hat z keine Zusatztranslation (Charakter $+1$), so sind die Diagonalelemente sicher C_s^3- und C_2^3-Scharen. Ist *nur* der Charakter für z negativ, so liegen C_s^4–C_2^3-Scharen vor.

2. Im speziellen bedeuten im $y\,\bar{x}\,z$-Quadrat:

die zweite Zeile. Ist die vierzählige Achse eine Schraubenachse, die als zweizählige Achse eine Drehungsachse ist, so wird die zweite Serie der Koordinatenwerte zu y, $\bar{x}$, $z+\frac{1}{2}$, wenn die vierzählige Achse im Nullpunkt (= Symmetriezentrum) einsticht; zu y, $\bar{x}+\frac{1}{2}$, $z+\frac{1}{2}$, wenn sie um $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, 0 oder $\bar{\frac{1}{4}}$, $\bar{\frac{1}{4}}$, 0 vom Nullpunkt (= Symmetriezentrum) entfernt einsticht, usw. y, $\bar{x}+\frac{1}{2}$, z ist natürlich auch als zweite Serie der Koordinatentripel zu schreiben, wenn die vierzählige Drehungsachse um $\bar{\frac{1}{4}}$, $\bar{\frac{1}{4}}$, 0 vom Symmetriezentrum entfernt verläuft. Es resultiert $y+\frac{1}{2}$, $\bar{x}$, z, wenn die Tetragyre in $\frac{1}{4}$, $\bar{\frac{1}{4}}$, 0 vom Nullpunkt verläuft, $y+\frac{1}{2}, \bar{x}+\frac{1}{2}, z$, wenn sie in $\frac{1}{2}$, 0, 0 vom Nullpunkt entfernt einsticht.

So wird das Generalsymbol für D_{4h}^{16}, das aus D_{2h}^{10} hervorgeht:

$$D_{4h}^{16} \qquad \begin{array}{ccccc} & y+\frac{1}{2} & \bar{x} & z+\frac{1}{2} & \\ & x & y & z & \\ h & \bar{1} & 1 & \bar{1} & l \\ k & 1 & \bar{1} & \bar{1} & l \\ & \bar{1} & \bar{1} & 1 & hk \end{array}$$

Dabei ist nun zu bedenken, dass $y+\frac{1}{2}$, $\bar{x}$, $z+\frac{1}{2}$ bedeutet: zu $y\,\bar{x}\,z$ kommen die Charaktere $\bar{1}$ 1 $\bar{1}$ hinzu, so dass man vor Ausführung der Multiplikation auch $y.\bar{1}$, $\bar{x}.1$, $z.\bar{1}$ schreiben kann und dann, unter Berücksichtigung von $\bar{1}.\bar{1}$ = keine Zusatztranslation, $1.\bar{1}$ oder $\bar{1}.1$ = die Zusatztranslation $\frac{1}{2}$, die Koordinatentripel erhält:

$$x,y,z;\ \bar{x}+\tfrac{1}{2},y,z+\tfrac{1}{2};\ x,\bar{y}+\tfrac{1}{2},z+\tfrac{1}{2};\ x+\tfrac{1}{2},y+\tfrac{1}{2},\bar{z};$$
$$\bar{x},\bar{y},\bar{z};\ x+\tfrac{1}{2},\bar{y},\bar{z}+\tfrac{1}{2};\ \bar{x},y+\tfrac{1}{2},\bar{z}+\tfrac{1}{2};\ \bar{x}+\tfrac{1}{2},\bar{y}+\tfrac{1}{2},z;$$
$$y+\tfrac{1}{2},\bar{x},z+\tfrac{1}{2};\ \bar{y},\bar{x},z;\ y+\tfrac{1}{2},x+\tfrac{1}{2},z;\ y,\bar{x}+\tfrac{1}{2},\bar{z}+\tfrac{1}{2};$$
$$\bar{y}+\tfrac{1}{2},x,\bar{z}+\tfrac{1}{2};\ y,x,\bar{z};\ \bar{y}+\tfrac{1}{2},\bar{x}+\tfrac{1}{2},\bar{z};\ \bar{y},x+\tfrac{1}{2},z+\tfrac{1}{2}.$$

Es ergeben:	D_{2h}^1	D_{2h}^3	D_{2h}^9	D_{2h}^{12}
mit $y,\bar{x},z$	D_{4h}^1	D_{4h}^2	D_{4h}^5	D_{4h}^6
mit $y,\bar{x},z+\frac{1}{2}$	D_{4h}^9	D_{4h}^{10}	D_{4h}^{13}	D_{4h}^{14}
ferner:	D_{2h}^{13}	D_{2h}^{10}	D_{2h}^2	D_{2h}^4
mit $y,\bar{x}+\frac{1}{2},z$	D_{4h}^7	D_{4h}^8	D_{4h}^4	D_{4h}^3
mit $y,\bar{x}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	D_{4h}^{15}	D_{4h}^{16}	D_{4h}^{12}	D_{4h}^{11}

Oberste Zeile des Quadrates:

- 1 1 1 $(110)_0$ SE, $(110)_{\frac{1}{2}}$ GSE $\frac{1}{2}d$, ebenso $[110]_{00}$ Digyre, $[110]_{\frac{1}{2}0}$ Schraubenachse;
- 1 1 $\bar{1}$ $(110)_0$ GSE $\frac{1}{2}c$, $(110)_{\frac{1}{2}}$ GSE $\frac{1}{2}(d+c)$, ebenso $[110]_{0\frac{1}{4}}$ Digyre, $[110]_{\frac{1}{2}\frac{1}{4}}$ Schraubenachse;
- $\bar{1}$ $\bar{1}$ 1 $(110)_0$ GSE $\frac{1}{2}d$, $(110)_{\frac{1}{2}}$ SE, ebenso $[110]_{00}$ Schraubenachse, $[110]_{\frac{1}{2}0}$ Digyre;
- $\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$ $(110)_0$ GSE $\frac{1}{2}(d+c)$, $(110)_{\frac{1}{2}}$ GSE $\frac{1}{2}c$, ebenso $[110]_{0\frac{1}{4}}$ Schraubenachse, $[110]_{\frac{1}{2}\frac{1}{4}}$ Digyre.

Man liest somit aus den Zeilen ebenso rasch die Art und Lage der diagonalen Symmetrieelemente ab wie aus dem Quadrat mit $x\,y\,z$, nämlich:

(*a*) keine Zusatztranslationen, d.h. kein $\bar{1}$ ergibt für $(110)_0$ eine Spiegelebene und für $[110]_{00}$ eine Digyre;

(*b*) beide ersten Werte mit $\bar{1}$ ergibt in gleicher Lage Gleitspiegelebene und Schraubenachse. Es ist stets möglich, ein Symmetriezentrum zu finden, auf das bezogen nach Ausführung der Operationen in beiden Kolonnen der ersten zwei Zeilen $\bar{1}$ oder 1 auftritt;

(*c*) ist z mit $\bar{1}$ behaftet, so liegen die diagonalen Achsen in $\frac{1}{4}c$ und die Symmetrieebenen besitzen eine Gleitkomponente $\frac{1}{2}c$ bzw. $\frac{1}{2}(c+d)$.

Ganz entsprechend sind die Schlussfolgerungen für

Das Generalsymbol für ein D_{4h}^q beschreibt naturgemäss wieder alle darin enthaltenen Untergruppen C_{4h}, D_4, D_{2d}, C_{4v}, S_4, C_4, deren generelle Symbole gleich lauten, ohne dass alle Deckoperationen wirksam sind. Die analogen Betrachtungen für innenzentrierte D_{4h}-Systeme oder für rhomboedrische und hexagonale Systeme sind so selbstverständlich, dass deren Erläuterung hier nicht notwendig ist. Statt der um 90° verdrehten Koordinaten kommen die um 120° und 240° oder 60° und 120° hinzu, und beim rhomboedrischen System fehlt die digonale Achse [001].

Es ist nur noch auf folgenden Umstand aufmerksam zu machen. Bei mehr als zweizähligen Achsen sind auch Schraubenachsen möglich, die nach bekannten Symmetriesätzen als Achsen in holoedrischen Systemen nicht auftreten können. Deren Untergruppen müssen daher besonders aufgestellt werden, etwa mit Hilfe der enantiomorphen Hemiedrien. Solche Achsen sind im tetragonalen Kristallsystem die reinen Schraubenachsen, die stets zu zwei enantiomorphen Raumgruppen mit gleichem Generalsymbol führen. Es sind für die einfache Translationsgruppe D_4^3 und D_4^7 einerseits und D_4^4 und D_4^8 anderseits. Ihre Generalsymbole lauten:

$$\begin{array}{l|ccc|}
\mathrm{D}_4^3 & y & \bar{x} & z\mp\frac{1}{4} \\
\mathrm{D}_4^7 & x & y & z \\
\hline
 & 1 & 1 & \bar{1} \\
\hline
 & 1 & 1 & 1 \\
\hline
 & 1 & 1 & \bar{1} \\
\hline
\end{array}
\qquad
\begin{array}{l|ccc|}
\mathrm{D}_4^4 & y+\frac{1}{2} & \bar{x}+\frac{1}{2} & z\pm\frac{1}{4} \\
\mathrm{D}_4^8 & x & y & z \\
\hline
 & \bar{1} & \bar{1} & 1 \\
\hline
 & \bar{1} & \bar{1} & \bar{1} \\
\hline
 & 1 & 1 & \bar{1} \\
\hline
\end{array}$$

An sich wird der Charakter der Zusatztranslation $\pm\frac{1}{4}$ gleich 0, womit sich die diagonalen Symmetrieelemente fixieren lassen. Naturgemäss gelten jetzt nur die Deckoperationen der Drehung, so dass für D_4^3 die Koordinatenwerte lauten:

$$x,y,z;\ x,\bar{y},\bar{z}+\tfrac{1}{2};\ \bar{x},y,\bar{z};\ \bar{x},\bar{y},z+\tfrac{1}{2};$$
$$y,\bar{x},z+\tfrac{3}{4};\ y,x,\bar{z}+\tfrac{3}{4};\ \bar{y},\bar{x},\bar{z}+\tfrac{1}{4};\ \bar{y},x,z+\tfrac{1}{4}.$$

Uebrigens stehen die Charaktere der zwei jeweilen zueinander enantiomorphen Raumsysteme in ähnlicher Beziehung zueinander wie in Schwingungssystemen die doppelt entarteten Schwingungen.

Für kubisch-holoedrische Raumsysteme ergeben sich schliesslich, ausgehend von D_{2h}-Raumsystemen, die Generalsymbole nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{l|ccc|}
 & x & \bar{z} & y \\
 & z & \bar{y} & x \\
 & y & \bar{x} & z \\
 & y & z & x \\
\mathrm{O}_h^1 & z & x & y \\
 & x & y & z \\
\hline
 & 1 & 1 & 1 \\
\hline
 & 1 & 1 & 1 \\
\hline
 & 1 & 1 & 1 \\
\hline
\end{array}$$

Von den D_{2h}-Symbolen kommen nur D_{2h}^1 und D_{2h}^2 in Frage, sofern es sich um eine einfache Translationsgruppe handelt, denn nur diese sind in allen drei Zeilen homogen gebaut und enthalten als zweizählige Achsen Digyren.

Neue Schwierigkeiten werden sich für denjenigen, der sich mit den einfachen Rechenregeln der neuen Symbolisierung vertraut gemacht hat, nicht einstellen. Viele neue Zusammenhänge werden jedoch sichtbar.

Es ist D_{2h}^1, $D_{4h}^1 = O_h^1$; D_{2h}^2, $D_{4h}^4 = O_h^2$; D_{2h}^1, $D_{4h}^9 = O_h^3$; D_{2h}^2, $D_{4h}^{12} = O_h^4$; usw.

Die Grundlagen dieser neuen Darstellung finden sich bereits in der Literatur (Niggli, 1918). Dort sind die nötigen Symmetriesätze für Raumgruppensymmetrie ausführlich angegeben, sowie die Decktransformationsbedingungen für die einzelnen Raumsysteme. Später sind die Verschiebungsgrössen oder translativen Komponenten Kennvektoren genannt worden (Hermann, 1928, 1929). Neu ist es, diese Grössen als Cosinuswerte auszudrücken und die Nullpunktswahl nicht mehr dem Zufall zu überlassen. Ist τ der Parameter einer Gittergeraden und τ/n eine zu einer Operation gehörige Verschiebungsgrösse, so wird cos $2\pi/n$ der Charakter dieser Verschiebungsgrösse (translative Charaktere im Gegensatz zu rotativen bei Schwingungssystemen) genannt.

Dadurch, dass der Nullpunkt konsequent an eine Stelle gesetzt wird, wo ein Symmetriezentrum liegt oder hinzukommen könnte, werden in bezug auf Punktverteilung, Strukturfaktoren und Untergruppen die Raumsysteme in eine hypokubische und hypohexagonale Syngonie eingeordnet, so dass sehr wenige explizite Formeln die Gesamtheit aller Raumsysteme unmittelbar ergeben.

Damit scheinen mir die Grundprinzipien der neuen Raumgruppenanalyse, die in gewissem Sinne eine erweiterte Darstellung nach vollständigen Decktransformationsbedingungen oder nach vollständigen Mauguin–Hermann-Symbolen ist, genügend erläutert. Die vielen Vorteile, die sie bezüglich aller Fragen der Strukturbestimmung darbietet, werden allerdings erst in einem in Arbeit befindlichen neuen Tabellenwerk zur *Strukturbestimmung von Kristallen und Molekülen* voll zur Geltung kommen.

Schrifttum

HERMANN, C. (1928). *Z. Krystallogr.* **68**, 257.
HERMANN, C. (1929). *Z. Krystallogr.* **69**, 226.
NIGGLI, P. (1918). *Geometrische Krystallographie des Diskontinuums.* Leipzig: Borntraeger.
NIGGLI, P. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 263.
NIGGLI, P. (1950). *Z. angew. Math. Phys.* **1**, 71.