

101. Die geometrischen Grundlagen der Auswahlregeln der Eigenschwingungen und Term-aufspaltungen in Molekel- und Krystallverbindungen

von Paul Niggli.

(28. XII. 48.)

1. Die Ableitung und Darstellung der Einzelsymmetrieeoperationen von Normalschwingungssystemen.

In der Quantenmechanik und bei der Betrachtung elastischer Schwingungen eines durch seine Grundkonfiguration gegebenen Punkt- bzw. Teilchensystems bestimmen die Symmetrieeigenschaften weitgehend den Charakter der Bewegungstypen. Mit ihrer Hilfe lassen sich z. B. in vielatomigen Molekeln die in Ultrarot- und Raman-Spektren zum Ausdruck kommenden Gesetzmässigkeiten und Auswahlregeln ableiten. Eine Kenntnis der nur auf den Symmetrieeigenschaften beruhenden und von den speziellen Annahmen über die Kräfte unabhängigen Erscheinungen ist für das Studium des Molekelbaues ebenso grundlegend, wie es vor 30 Jahren für die Krystallstrukturbestimmung mit Röntgen-Strahlen die explizite Darstellung der zur Raumsystems-Charakterisierung dienenden Auswahlregeln war. Selbstverständlich werden auch die Erscheinungen des sogenannten Reflexionsvermögens und der Term-aufspaltungen kurz- und langwelliger Spektralbereiche an Krystallen durch die gleichen geometrischen Gesetzmässigkeiten bestimmt.

Seit 1923 (*C. I. Brester*¹⁾ und besonders seit 1930 durch die Arbeiten von *E. Wigner*²⁾, *G. Placzek*³⁾, *H. Bethe*⁴⁾, *G. Herzberg*, *H. A. Jahn*⁵⁾ und *E. Teller*, *L. Tisza*⁶⁾, *K. W. F. Kohlransh* und vielen andern sind die schon von *G. Frobenius*, *J. Schur* und andern in Angriff genommenen gruppentheoretischen Deutungen ausgearbeitet und teilweise in dem Buch „Molecular spectra and molecular structure“ von *G. Herzberg*⁷⁾ (New York. 3. Druck 1947) in ausgezeichneter Weise und unter starker Betonung der Symmetriellehre zusammengefasst worden.

¹⁾ *C. J. Brester*, Kristallsymmetrie und Reststrahlen. Dissertation, Utrecht 1923.

²⁾ *E. Wigner*, z. B. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math. phys. Kl. **1930**, Seite 133.

³⁾ *G. Placzek*, Handbuch der Radiologie VI/2, Leipzig, 2. Aufl. 1934.

⁴⁾ *H. Bethe*, Ann. physique [5] **3**, 133 (1929).

⁵⁾ *H. A. Jahn* und *E. Teller*, Proc. Roy. Soc. Series A, **161**, 220 (1937).

⁶⁾ *L. Tisza*, Z. f. Phys. **82**, 48 (1933).

⁷⁾ Hierin reichliche Literaturangaben.

In manchen Fällen führen die Physiker sehr frühzeitig besondere Energiegleichungen (von *Schrödinger*, *Heisenberg* u. a.) ein und arbeiten, wie das für den Mathematiker selbstverständlich ist, mit der abstrakten Gruppentheorie.

Nun ist die den dreidimensionalen Raum benutzende Symmetriellehre sicherlich nur ein Spezialkapitel gruppen- und zahlentheoretischer Forschung. Die Krystallographie und Krystalstrukturlehre hat indessen gezeigt, dass die vorgegebene Beschränkung sowohl Darstellungen als auch vollständige Ableitungen (mit der für praktische Zwecke notwendigen expliziten Ausarbeitung) gestattet, die grosso modo mit elementaren mathematischen Hilfsmitteln auskommen. Die Bestimmungstabellen für Raumsysteme zur Krystalstrukturbestimmung setzen zu ihrem Verständnis beispielsweise nur die von jeder modernen Krystallographie vermittelten Kenntnisse voraus, und das gleiche gilt für die Isomerenberechnungen in der Molekularchemie. Eine analoge Darstellung fehlt, soweit dem Verfasser bekannt ist, für die Molekelspektroskopie, und auch ein Werk analog den „Internationalen Tabellen zur Krystalstrukturbestimmung“, das eingehend die Vieldeutigkeitsfrage diskutiert, scheint noch nicht zu existieren.

Nun liefert auch hier die Darstellung der Symmetrieeoperationen durch Zyklen¹⁾ eine Grundlage, das genannte Kapitel der Stereochemie vom rein geometrischen Standpunkt aus übersichtlich zu behandeln. Die Grundresultate sind naturgemäss die gleichen wie diejenigen, die aus der allgemeinen Gruppentheorie folgen, doch lassen sich sofort dem Krystallographen geläufige Begriffe, Deutungen und explizite Darstellungen hinzufügen, auf die bis heute nur beiläufig oder gar nicht hingewiesen wurde.

Im nachfolgenden ersten Abschnitt werden vorerst nur die Einzeloperationen einer neuen elementaren Symmetriellehre von Schwingungssystemen erörtert.

Die Annahme, die bis jetzt zu guten Resultaten in der Krystal- und Molekularspektroskopie geführt hat, ist folgende: Wenn ein elastisch schwingendes Teilchen-System vom Charakter einer Verbindung in der Ruhelage eine gewisse Symmetrie (Grundsymmetrie) besitzt, so wird der Typus der Schwingungen durch diese Symmetrie bestimmt. Das ermöglicht die Aufstellung von Abzählverfahren und Auswahlregeln. Betrachten wir die mit einer Grundsymmetrie verträglichen Schwingungsbilder, so können wir diese erstens in zum gleichen Typus, zur gleichen Rasse oder zur gleichen Klasse gehörige

¹⁾ *P. Niggli*, Isomeren und Substitutionen, I. Mitt. Molekulare Konfigurationen, *Helv.* **29**, 991 (1946); II. Mitt. Krystalline Konfigurationen, ebenda **30**, 1562 (1947).

P. Niggli, Neuformulierung der Krystallographie, *Exper.* **2**, 1 (1946).

P. Niggli, Grundlagen der Stereochemie, Verlag *Birkhäuser*, Basel 1945.

zusammenfassen und zweitens die Zahl der verschiedenen, zur Grundsymmetrie isomorphen Klassen (Schwingungstypen usw.) angeben. Das Vorgehen ist analog demjenigen in der Krystallstrukturlehre. Einer phänomenologisch erkennbaren Krystallklasse sind verschiedene Raumgruppen oder Raumsysteme isomorph. Die Vervielfachung ergibt sich daselbst, weil für die strukturelle Symmetrie neue Zusatzkomponenten zu den Grunddeckoperationen hinzukommen, nämlich Translationen, die zu Gleitspiegelebenen an Stelle von Spiegelebenen, zu Schraubenachsen an Stelle von Drehachsen führen können. Analoges ist offenbar der Fall, wenn an Stelle eines starren Systems ein bestimmtes Schwingungssystem betrachtet wird, also auch zeitliche Änderungen in der Teilchenlage in Betracht gezogen werden. Schon sehr frühzeitig hat z. B. *N. H. Kolkmeijer* generell derartige Erweiterungen der Symmetrielehre ins Auge gefasst.

Wir können uns auf den Fall eines sogenannten Normalschwingungssystems beschränken, da gewisse Voraussetzungen, die sich in der Spektroskopie als weitgehend erfüllt erwiesen haben, diese Vereinfachung erlauben. Die geometrische Frage (unabhängig von den Kraftwirkungen) ist dann die folgende: Lassen sich zu einer (starren) Grundsymmetrie alle isomorphen Klassen des zugeordneten Normalschwingungssystems ableiten und ihrem Wesen nach eindeutig und zweckmässig charakterisieren?

Ersetzen wir zunächst das Teilchensystem durch ein Punktsystem, so müssen wir, um den Schwingungsmöglichkeiten gerecht zu werden, die Punkte mit Schwingungsvektoren versehen. Durch die Operationen der Grundsymmetrie werden die Schwingungsvektoren eines Punktes allgemeiner Lage in neue, gleichwertige übergeführt, die den dazu gleichwertigen Punkten zukommen. Wir tragen der Beweglichkeit und zeitlichen Veränderlichkeit des Punktsystems dadurch Rechnung, dass wir annehmen, irgendeine dieser gleichwertigen Vektorenrichtungen könne jedem der gleichwertigen Punkte zukommen, die Gesamtsymmetrie bleibe indessen nur dann gewahrt, wenn das Schwingungsbild für einen gegebenen Zustand ein derart harmonisches ist, dass nach Vollendung des zu einer Deckoperation gehörigen gesamten Zyklus sich wieder die Identität einstellt. Ist die Vektorenrichtung eines Punktes gegeben, und ist die irgendeinem gleichwertigen Punkt zugeordnete Vektorenrichtung derart, dass sie die Lage hat, die durch die einfachen Operationen der Grundsymmetrie gefordert wird, so sind die Zusatzkomponenten zu diesen Symmetrieoperationen Null. Drehungen, Spiegelungen, Inversionen und ihre Kombinationen kommen als solche auch für das Schwingungsbild zur Geltung. Sie bleiben während der Schwingung stets als Symmetrieoperationen erhalten. Besitzen die zu einem Punkt gleichwertigen Punkte wohl Vektorenrichtungen, die an sich

gleichwertig sind, jedoch in der (starren) Grundsymmetriedarstellung einem andern gleichwertigen Punkt zukommen würden, so muss man, um zu dieser Vektorenrichtung zu gelangen, zur Grundoperation eine zusätzliche Operation hinzufügen. Man kann auch sagen, dass jetzt zur Charakterisierung des Schwingungsbildes nicht mehr die Drehungen, Spiegelungen und Inversionen der Grundsymmetrie allein genügen; sie sind gekoppelt mit zusätzlichen Drehungen, Spiegelungen, Inversionen des Vektors am Punkt selbst. Die Drehung ist durch eine Drehung + zusätzliche Rotation, die Spiegelung zu einer Spiegelung mit zusätzlicher Spiegelung, die Inversion zu einer Inversion mit zusätzlicher Inversion usw. geworden, oder mit andern Worten: die Gyre ist zu einer Rotationsgyre, die Spiegelebene zu einer Antispiegelebene, das Inversionszentrum zu einem Antiinversionszentrum geworden. Die oben erwähnten Zusatzkomponenten sind von Null verschieden und können durch den Winkel charakterisiert werden, den die neue Vektorenrichtung mit der Vektorenrichtung der Grundsymmetriedarstellung bildet.

Handelt es sich um die Symmetrieoperation eines Zyklus von der Ordnung zwei (Drehung um $180^\circ = f_2$, Spiegelung = s_2 , Inversion = i_2), so gibt es nur zwei einander gleichwertige Vektorenrichtungen. Dem spiegelbildlich, digyrisch oder zentrosymmetrisch gleichwertigen Punkt allgemeiner Lage kann die digyrische, spiegelbildliche oder zentrosymmetrische Lage des Ausgangsvektors zukommen, oder er besitzt gleiche Richtung wie der Ausgangsvektor selbst. Im erstgenannten Falle bleibt auch für das Schwingungsbild die Digyre eine Digyre, die Spiegelebene eine Spiegelebene, das Inversionszentrum ein Inversionszentrum. Im zweiten Falle besteht, auf das Schwingungsbild bezogen, die Deckoperation aus einer Drehung um 180° , einer Spiegelung oder einer Inversion plus zusätzlicher Richtungsumkehr des Vektors. Zweimal diese Operation ausgeführt ergibt wieder die Identität. Die Zusatzkomponente zur einfachen Deckoperation, also eine Vertauschung von Richtung mit Gegenrichtung, ergibt die zusätzliche Winkeländerung des Vektors von 180° .

Verwenden wir als Charaktere der zu einem Schwingungsbild gehörigen Deckoperationen die Cosinuswerte der neuen Winkel, welche infolge der Zusatzkomponenten die Vektoren mit den Vektoren der Grundoperationen bilden, so erhalten Drehung um 180° oder Spiegelung oder Inversion einzeln die Charaktere $\cos 0^\circ = 1$, während zur Rotationsdigyre, zur Antispiegelebene oder zum Antiinversionszentrum einzeln die Charaktere $\cos 180^\circ = \bar{1}$ gehören.

Zu einer m -zähligen Gyre gehören als gleichwertig jeweils m Vektorenrichtungen, die miteinander Winkel von $360^\circ/m$ (oder ihren Vielfachen) bilden. Sie entsprechen Zyklen der Ordnungszahl m und diese Zyklen zerfallen in Unterzyklen, wenn m ganzzahlig teilbar ist. Lässt sich in einer Grundkonfiguration infolge der Symmetrie-

eigenschaften ein Punkt P_0 durch Drehung um den Winkel $360^\circ/m$, in einen gleichwertigen Punkt P_1 überführen, so kann dem Punkt P_1 senkrecht zur Achse nur ein Verrückungsvektor zukommen, der aus demjenigen des Punktes P_0 durch Deckoperationen hervorgeht, die zu der Gesamtheit der Drehungen um $360^\circ/m$ gehören. Der Verrückungsvektor kann also gegenüber dem Vektor von P_0 um 0° , $360^\circ/m$, \dots $(m-1) \cdot 360^\circ/m$ gedreht sein, doch müssen die Verrückungsvektoren der übrigen in bezug auf die Drehachse gleichwertigen Punkte $P_2 \dots P_{(n-1)}$ dem gleichen Schema gehorchen, d. h. ist der Vektor von P_1 um $360^\circ/m$ gegenüber demjenigen von P_0 gedreht, so ist der Vektor von P_2 (im Winkelabstand $2 \cdot 360^\circ/m$ von P_0) um $2 \cdot 360^\circ/m$ gegenüber dem Vektor von P_0 gedreht, usw. Dadurch ergibt sich nach vollzogenem Zyklus unter allen Umständen wieder Deckstellung.

Man kann zur vorgegebenen Vektorrichtung, die zu einem der m gleichwertigen Punkte (z. B. P_0) gehört, die Vektorrichtungen der dazu gleichwertigen Punkte (z. B. P_x) finden, indem man nach vollzogener Drehung um $x \cdot 360^\circ/m$ des Ausgangspunktes P_0 und seines Vektors (Übergang zu Punkt P_x) den Vektor zusätzlich um $x \cdot 0^\circ$ oder $x \cdot 360^\circ/m$ oder $2 x \cdot 360^\circ/m \dots$ oder $(m-1)x \cdot 360^\circ/m$ dreht.

In Schwingungssystemen sind somit einer m -zähligen Gyre m Rotationsgyren (inkl. die einfachen mit der Zusatzkomponente 0 und dem Charakter 1) isomorph (so wie es in den Raumsystemen m „Schraubenachsen“ sind). Nun ist leicht einzusehen, dass die beiden Symmetrieachsen mit den zur kleinsten Drehung gehörigen Zusatzkomponenten $x \cdot 360^\circ/m$ und $(m-x) 360^\circ/m$ sich nur durch den Drehsinn voneinander unterscheiden (analog den linken und rechten Schraubenachsen). Sie haben auch die gleichen Cosinuswerte als Charaktere. Wir fassen sie, wie das schon in der einfachen Zyklendarstellung der Fall ist, zu einem „konjugierten“ Paar zusammen mit dem Charakterenwert $2 \cdot \cos x 360^\circ/m$. Da es sich um zwei Schwingungen handelt, wird der zur Identität als Deckoperation gehörige Charakter $2 = 1 + 1$. Ist m gerade, so ist die m -zählige Achse auch zugleich eine Digyre mit dem Drehwinkel 180° . Diese tritt, da bei ihr zwischen Links- und Rechtsdrehung nicht unterschieden werden kann, nur einfach auf.

Somit sind in Schwingungssystemen zu einer geradzähligen Achse der Ordnung m isomorph:

- a) die m -zählige Gyre ohne Zusatzkomponente mit den Charakteren $\cos 0^\circ = 1$ für alle Drehungen,
- b) die m -zählige Rotationsgyre mit der kleinsten Zusatzkomponente 180° und dem Charakter $\bar{1}$,
- c) $(m/2 - 1)$ Paare konjugierter Rotationsgyren mit den Zusatzkomponenten $1 \cdot 360^\circ/m$ bis $(m/2 - 1) 360^\circ/m$ und den entsprechenden doppelten Cosinuswerten als Charakteren.

Für eine ungeradzählige, d. h. p -zählige Symmetrieachse (p nicht durch 2 teilbar) gilt folgende Isomorphie:

- a) p -zählige Gyre ohne Zusatzkomponente mit den Charakteren für alle Drehungen $\cos 0^\circ = 1$,
- b) $(p - 1/2)$ Paare konjugierte Rotationsgyren mit den Zusatzkomponenten $1 \cdot 360^\circ/p$ bis $(p - 1/2) 360^\circ/p$ und den entsprechenden doppelten Cosinuswerten als Charakteren.

Eine beliebige Schwingung wird in drei Normalschwingungen zerlegt, deren Vektoren man zweckmässig symmetrie- oder konfigurationsgerecht wählt. Sind Symmetrieachsen vorhanden, so soll eine Vektorkomponente der Achsenrichtung parallel gehen, die zwei anderen stehen dann auf ihr senkrecht.

Nach den oben genannten Prinzipien lassen sich sofort für eine beliebigzählige, z. B. für eine drei-, vier- oder sechszählige Symmetrieachse (also für die Schwingungssysteme C_3, C_4, C_6), alle einander isomorphen Schwingungsklassen, d. h. die verschiedenen Typen oder Rassen figürlich darstellen (Fig. 1 bis 3).

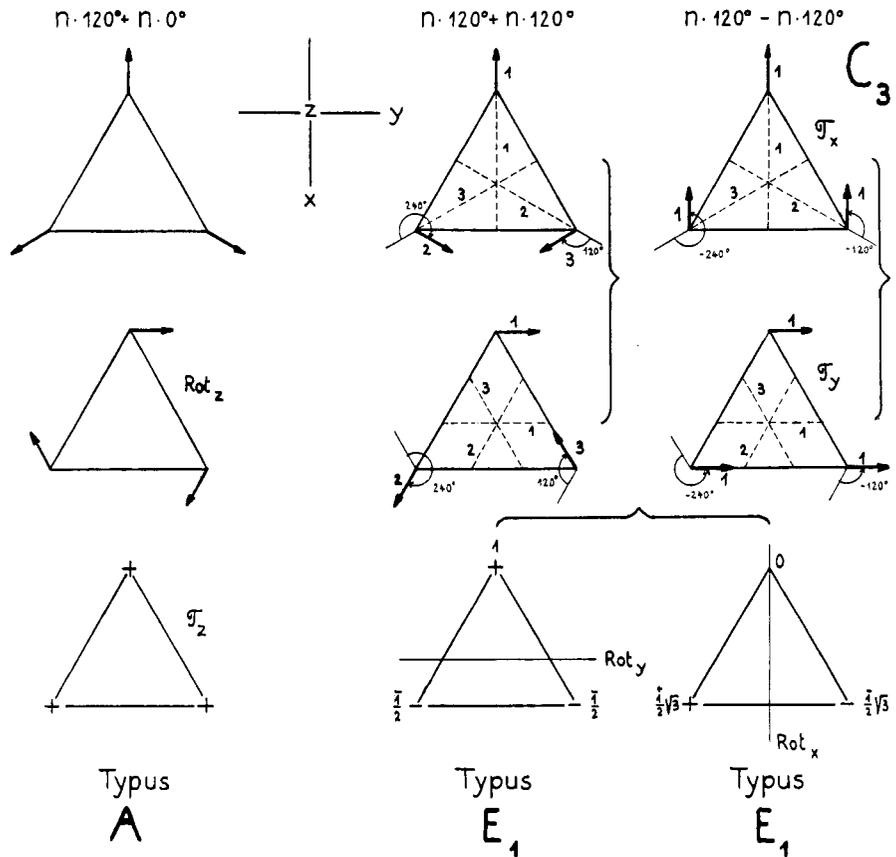


Fig. 1.

Die Schwingungstypen für Symmetrie C_3 .

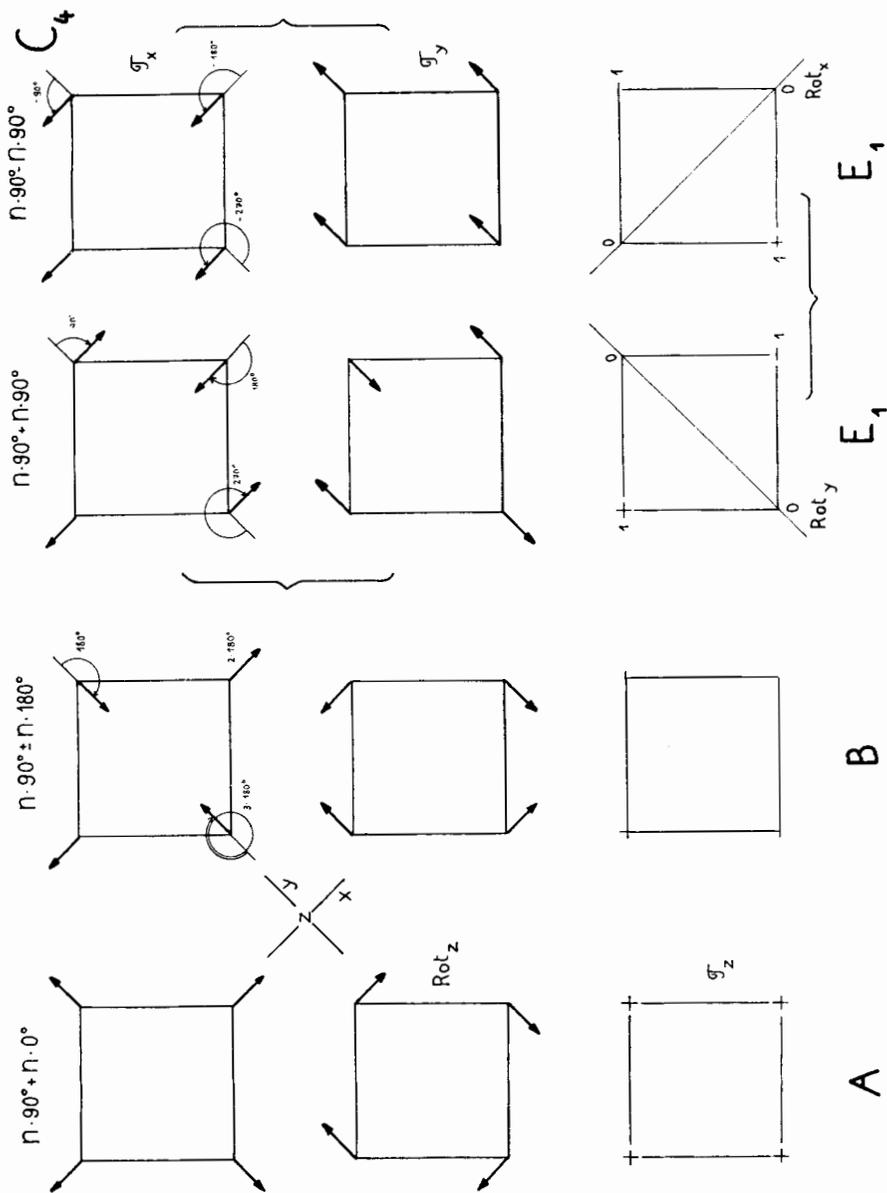


Fig. 2.
Die Schwingungstypen für Symmetrie C_4 .

Man hat die Klassen oder Schwingungstypen wirteliger Systeme, in denen zu den Drehungen um die Hauptachse keine Zusatzkomponenten kommen (Charaktere durchwegs = 1), A-Klassen oder A-Typen (totalsymmetrische) genannt. Die nur bei geradzähligen

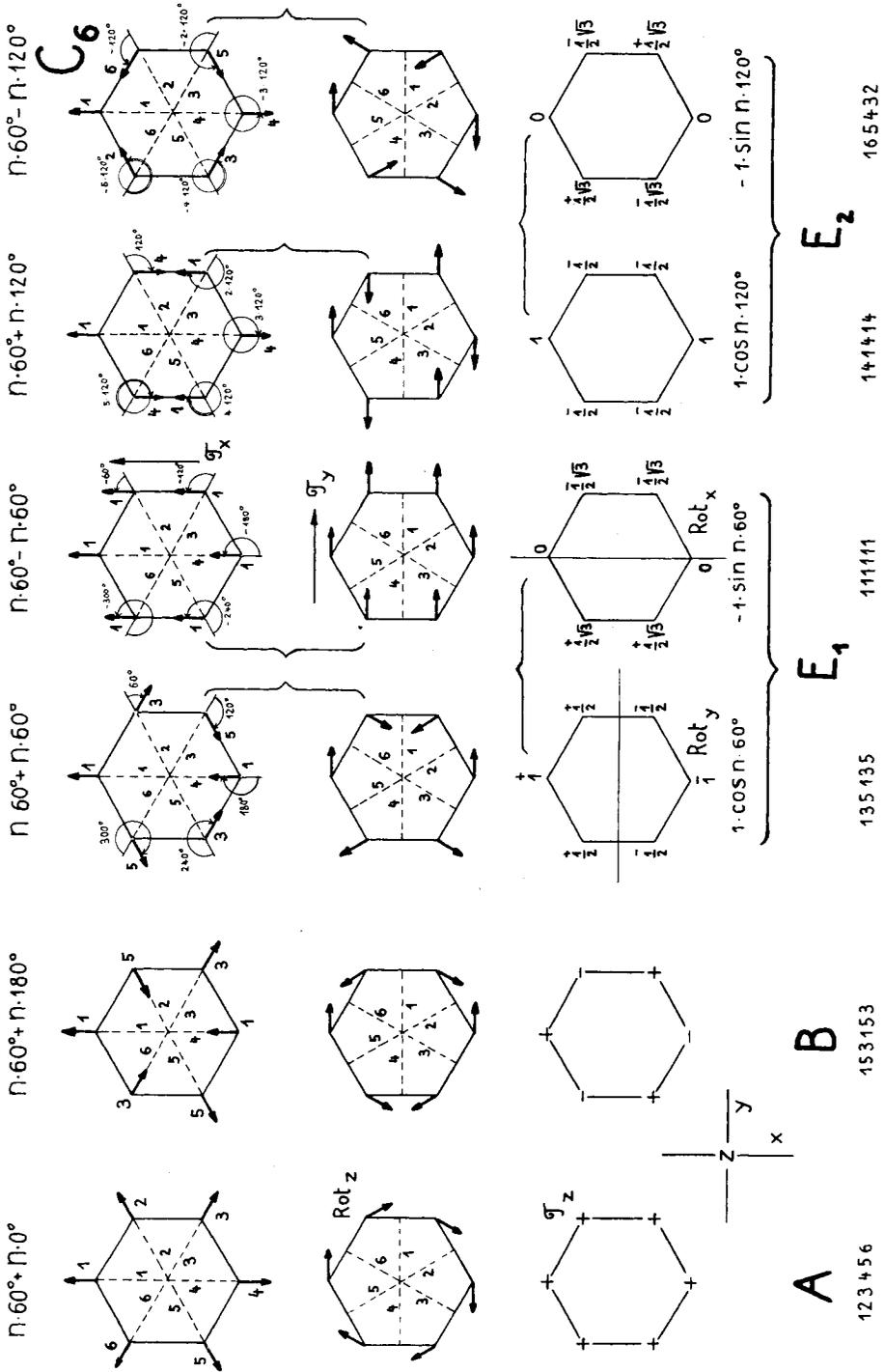


Fig. 3. Die Schwingungstypen für Symmetrie C_6 .

123 4 5 6

153 153

135 135

111111

1 1 1 1 1 1

165 4 32

Achsen auftretenden Klassen mit kleinstem Zusatzwinkel 180° wurden als B-Typen (abwechselnd 1 und $\bar{1}$ als Charakteren der Drehungen) bezeichnet. Klassen, in welchen die zusätzlichen Rotationskomponenten verschieden von 0° oder 180° sind, hat man E_n -Klassen oder E_n -Typen genannt.

Die für verschiedene Symmetrieachsen gezeichneten Bilder (Figuren 1 bis 3) sind insofern willkürlich, als selbstverständlich jedes Bild um einen der Deckoperation entsprechenden Winkel gedreht werden kann, ohne dass sich an der Frequenz etwas ändert. Betrachten

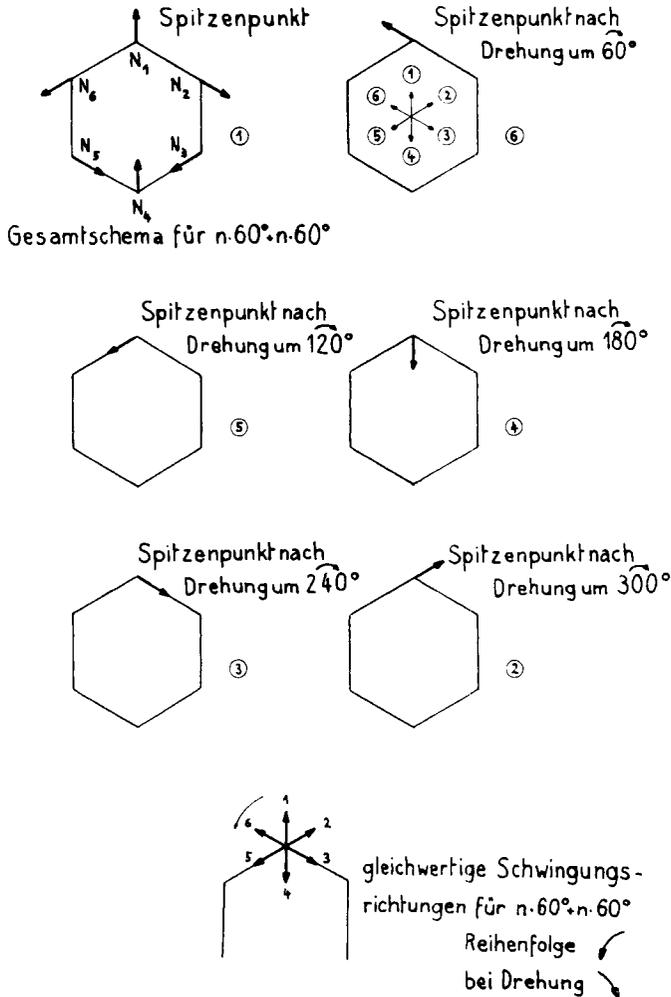
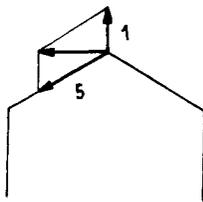


Fig. 4.

Lage der Schwingungsvektoren für einen Punkt bei Drehungen des Schwingungsbildes von E_1 in C_6 .

wir nun nach einer Drehung immer die gleiche Stelle der Ausgangslage (z. B. für C_6 immer den obern Spitzenpunkt des Sechseckes, der sukzessive bei Rechtsdrehungen von $N_1, N_6, N_5, N_4, N_3, N_2$, bei Linksdrehungen von $N_1, N_2, N_3, N_4, N_5, N_6$ eingenommen wird), so bleibt für diese Punktlage im Typus A der Schwingungsvektor unverändert, in Typus B nimmt er alternierend Richtung und Gegenrichtung an. Im E_1 -Typus mit zusätzlicher Drehung um je $360^\circ/m$ dreht er sich in der Gegenuhrzeigerrichtung fortlaufend um je $360^\circ/m$, bei der zusätzlichen Drehung um $-360^\circ/m$ fortlaufend im gleichen Sinne wie die Deckdrehung. Im E_2 -Typus treten die entsprechenden Drehungen um $-2 \cdot 360^\circ/m$ bzw. $2 \cdot 360^\circ/m$ auf, usw. (Beispiel für Spitzenpunkt bei C_6 in Fig. 4).

Der Umstand, dass bei E_n -Schwingungen nach verschiedener Deckstellung der Schwingungsvektor für die gleiche Punktlage verschiedene Richtung hat, zeigt, dass sich jeweils die zu einer Schwingung orthogonale Schwingung senkrecht zur Achse aus zwei solchen gleichwertigen Schwingungen mit passenden Amplituden (linear) zusammensetzen lässt (z. B. Fig. 5).



aus 1 und 5 ergibt sich die zu 1
orthogonale Komponente

Fig. 5.

Zum Begriff der „Doppelschwingung“ oder der „Doppelklassen“ E.

Derartig miteinander verbundene Normalschwingungen müssen aber frequenzgleich sein; sie gehören zusammen und bilden eine sogenannte zweifach entartete Doppelschwingung (eine E-Doppelschwingung). Man spricht von E_1 -, E_2 -, E_3 - usw. Schwingungstypen oder -Klassen, je nachdem, ob die Zusatzrotation $1 \cdot 360^\circ/m$, $2 \cdot 360^\circ/m$, $3 \cdot 360^\circ/m$ usw. beträgt (ebenso $1 \cdot 360^\circ/p$ usw.¹⁾).

Eine ähnliche Beziehung besteht für Schwingungen parallel der Hauptachse mit Phasenverschiebung, wenn zu cos-Zusatzwerten die $-\sin$ -Werte gehören.

Sind in ein und demselben Schwingungsbild (in ein und derselben Klasse) die zueinander entarteten Normalschwingungen nicht so wählbar, dass sie beide infolge irgendwelcher Symmetrieeoperationen zugleich im gleichen Schwingungsbild auftreten, so ist die Entartung „zufällig“, die Doppelschwingungen sind an und für sich trennbar. Bestehen jedoch derartige Symmetrieeoperationen, so werden die Doppelschwingungen untrennbar.

¹⁾ In den Figuren sind zusammengehörige, miteinander entartete Schwingungen mit Klammern verbunden.

So führen z. B. hier noch nicht zu erwähnende Spiegelebenen parallel den Hauptachsen (oder Digyren senkrecht zu ihr) zwei zueinander senkrecht stehende Vektorenrichtungen (zugleich senkrecht zur Hauptachse) ineinander über, wenn sie selbst so gewählt werden, dass sie einzeln 45° mit diesen Spiegelebenen oder den Digyrenrichtungen bilden. Die Doppelschwingungen sind dann untrennbar, während sie bei Vorhandensein nur einer Hauptachse mit oder ohne dazu senkrecht stehender Spiegelebene trennbar sind.

Was hinsichtlich der Isomorphie von den m - oder p -zähligen Gyren gesagt wurde, gilt auch für die Gyroiden. Es ist jedoch folgendes zu beachten. Ist m durch vier teilbar, so fallen Spiegel- und Inversionsgyroiden zusammen; ihnen sind Deckoperationen s_m zugeordnet, die nicht auf andere Weise ausdrückbar sind. Ist $m = n$, d. h. gerade, aber nicht durch vier teilbar, also das Zweifache einer ungeraden Zahl p (somit $m = 2p$ oder $p \cdot 2^1$), so sind s_n und s'_n voneinander zu unterscheiden. s_n ist an sich äquivalent einer $n/2$ -zähligen Drehungsachse $f_{n/2}$ ($= f_p$) + senkrecht dazu stehender Spiegelebene (s_2) und s'_n einem $f_{n/2}$ ($= f_p$) + Inversion (i_2). In der normalen Ableitung entspricht das s_n dem s_m , während man zu s'_{2p} -Symmetrien gelangt, wenn zu Symmetrien f_p die Inversion hinzugefügt wird. Die Bezeichnung s_p statt s_{2p} oder s'_{2p} für die Spiegel- oder Inversionsgyroide ist unlogisch, da den Zyklen stets die Ordnungszahl $2p = n$ zukommt; ungeradezahlige Zyklen führen bei Gyroiden nach der Gesamtdrehung von 360° nicht zur Identität. Den erwähnten Regeln nach erhält man beispielsweise für die Schwingungssysteme der Symmetrieklasse S'_6 , bezogen auf Normalschwingungen, die zu der Grundsymmetrie isomorphen Schwingungsklassen (Schwingungstypen) der Figur 6.

In den Figuren 1, 2, 3, 6 zeigt sich, dass einzelne Bewegungsbilder als Translation oder Rotation, bezogen auf eine der orthogonalen Koordinatenrichtungen, gedeutet werden können, also nicht eigentliche Schwingungen der Punkte sind (uneigentliche Bewegungsbilder oder Nullfrequenz- bzw. Nullschwingungsbilder). Es muss jeweils orthogonal sechs solcher Fälle geben¹⁾, drei Translationen nach den x -, y -, z -Richtungen (τ_x , τ_y , τ_z) und drei Rotationen²⁾ um die x -, y -, z -Achse (\mathfrak{R}_x , \mathfrak{R}_y , \mathfrak{R}_z). Die Beispiele der Figuren 1 bis 3 erläutern, was sich leicht generell beweisen lässt, dass

τ_z und \mathfrak{R}_z zu A (symmetrischer Typus) und τ_x , τ_y , und \mathfrak{R}_x und \mathfrak{R}_y zum entarteten Typus E_1 mit zusätzlicher Drehung um den kleinsten positiven oder negativen Winkelbetrag gehören.

Hinsichtlich der Vektoren parallel den Gyroiden ist zu bedenken, dass gemäss dem Charakter der Gesamtdeckoperation positive und negative Richtung alternieren, so dass jetzt τ_z zu B gehört (siehe Fig. 6 für sechszählige Drehspiegelachse = dreizählige Inversionsachse, oder $S'_6 = C_{3i}$) und die τ_x , τ_y einerseits und \mathfrak{R}_x und \mathfrak{R}_y andererseits sich (bei mehr als zweizähliger Achse) auf verschiedene E-Typen verteilen können.

¹⁾ In Zylindergruppen mit linearen Molekülen nur 5.

²⁾ In den Figuren steht Rot_x statt \mathfrak{R}_x usw.

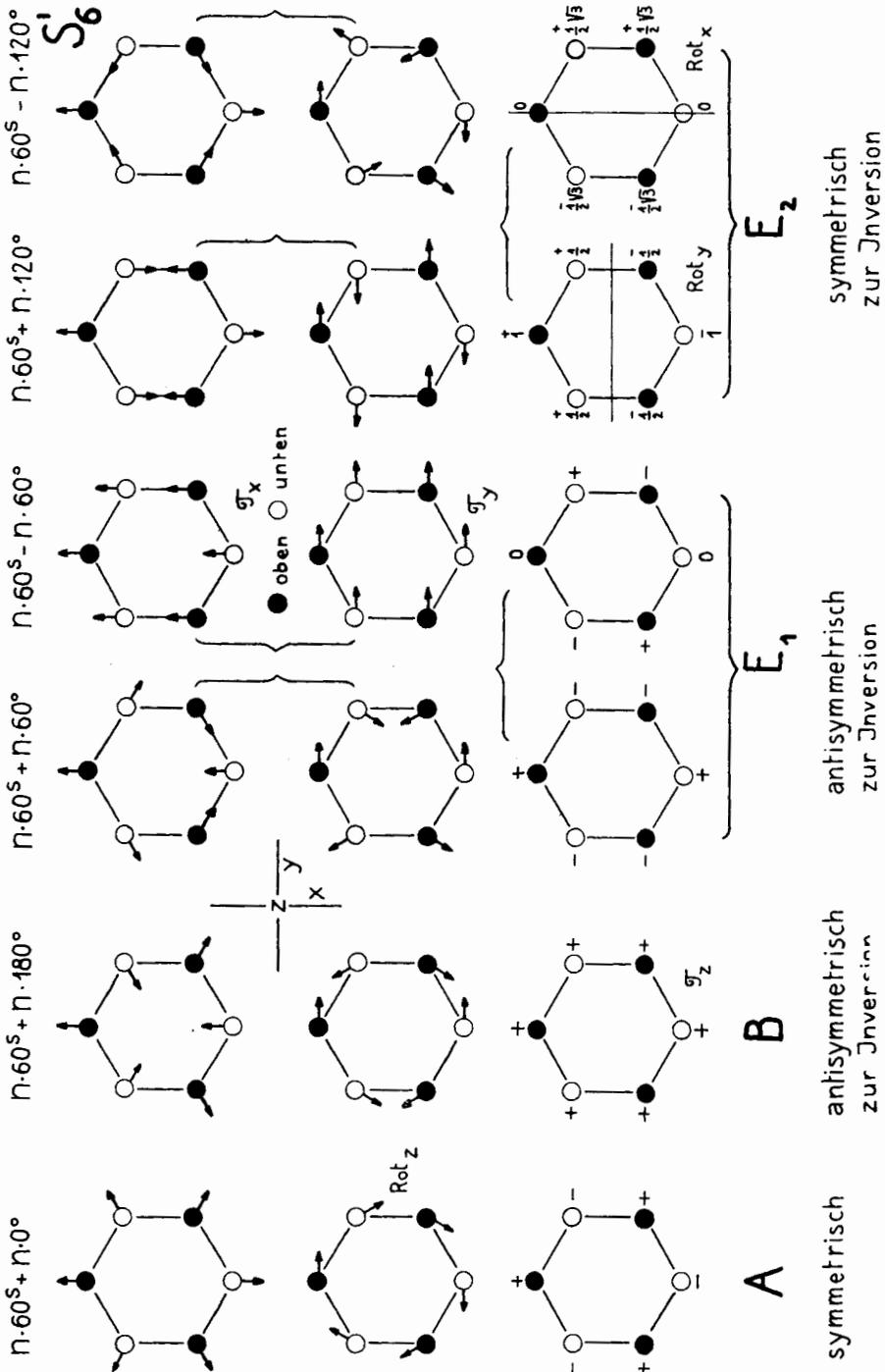


Fig. 6. Die Schwingungstypen für die Symmetrie $C_{3i} = S_6$.

Da für die zweizählige Achse (Digyre) E-Typen fehlen, gehören bei C_2 sowohl τ_z wie \mathfrak{R}_z zu A und $\tau_x, \tau_y, \mathfrak{R}_x, \mathfrak{R}_y$ zu B. Die Spiegelung kann als Inversionsdigyroide beschrieben werden, also gehören $\tau_x, \tau_y, \mathfrak{R}_z$ zu $A = A'$, und $\tau_z, \mathfrak{R}_x, \mathfrak{R}_y$ zu $B = A''$. Die Inversion für sich mit $\mathfrak{R}_x, \mathfrak{R}_y, \mathfrak{R}_z$ ist zu $A = A_g$ und τ_x, τ_y, τ_z zu $B = A_u$ gehörig.

Die Einzeloperationen können auch durch die Tabellen der oben definierten Charaktere dargestellt werden. Für C_6 lautet die Charakterentabelle beispielsweise entsprechend der Tabelle 1.

Tabelle 1.
Charakterentabelle für C_6 .

C_6	f_1	$2 f_6$	$2 f_3$	f_2
A	1	1	1	1
B	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$
<u>E_1</u>	2	$2 \cos 60^\circ = 1$	$2 \cos 120^\circ = \bar{1}$	2
<u>E_2</u>	2	$2 \cos 120^\circ = \bar{1}$	$2 \cos 240^\circ = \bar{1}$	2

Sie unterscheidet sich nur durch die in der Kopfzeile stehenden Symmetrieoperationen von derjenigen für $S_6 = C_{3h}$ und $S'_6 = C_{3i}$. Alle drei Schwingungssysteme sind daher der Charakterendarstellung nach einander äquivalent, was für Vieldeutigkeitsfragen wichtig ist. Bei allen C_m - sowie S_m -Gruppen (mit $m > 2$) bleiben die entarteten Doppelschwingungen trennbar (unterstrichene E). Jede Charakterendarstellung bietet zugleich das Bild einer quadratischen Darstellungstafel ähnlich einer quadratischen Matrix. Die Summe der Quadrate der Charaktere, multipliziert mit den zu den Symmetrietypen gehörigen Faktoren (z. B. 2 für $2 f_6$), muss für alle Zeilen und Kolonnen die Ordnungszahl n der Symmetriegruppe ergeben, doch müssen für trennbar entartete Doppelschwingungen die Charakterenquadrate halbiert werden (Tabelle 2).

Tabelle 2.
Quadrate der Charaktere für C_6, S_6, S'_6 (Ordnungszahl $n = 6$).

	f_1	$2 f_6, 2 s'_6, 2 s_6$	$2 f_3$	f_2	Quadratsumme
A oder A_g . .	1	2.1	2.1	1	6
B oder A_u . .	1	2.1	2.1	1	6
<u>E_1</u>	4/2	2.½	2.½	4/2	6
<u>E_2</u>	4/2	2.½	2.½	4/2	6
Quadratsumme	6	6	6	6	

Zusammenfassung.

Im Vorhergehenden ist somit gezeigt worden, wie sich nach einfachen geometrischen Prinzipien die zueinander isomorphen Schwingungstypen, gebunden an Einzelsymmetrieelemente, ableiten und darstellen lassen. Auf diese Weise erhält man zugleich die Schwingungssysteme der Klassen C_1 , C_s , C_i , C_2 , C_3 , allgemein C_p und C_m , sowie die von S_m , S'_{2p} und S_{2p} . In der zweiten Mitteilung wird gezeigt werden, wie sich daraus die Schwingungstypen und Charakterendarstellungen für irgendeine als Gruppe mögliche Kombination von Symmetrieelementen ableiten lässt. In drei Haupttabellen (digonales und wirtelige Systeme, kubisches und ikosaedrisches System) lässt sich das gesamte für die Molekelspektroskopie grundlegende, von der Symmetrie der Molekeln abhängige und zu den Auswahlregeln führende Material zusammenstellen und nach Kenntnis weniger Symmetriesätze jederzeit für irgendeinen Einzelfall rekonstruieren. Für jede Grundsymmetrie ist sofort Art und Zahl der zugeordneten Klassen des Schwingungssystems angebar.

Krystallochemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule und der Universität Zürich.

102. Über die katalytische Bildung von Vinylchlorid an Metallsalzkontakten

von F. Patat und P. Weidlich.

(21. XII. 48.)

Einleitung, Problemstellung.

Die Bildung von Vinylchlorid aus Acetylen und Salzsäure an quecksilberhaltigen, speziell sublimathaltigen Kohlekontakten verläuft technisch so spezifisch und zufriedenstellend, dass die grosse Flut von Patenten, die Chloride des gesamten periodischen Systems als Träger der katalytischen Aktivität beschreiben, in erster Linie das Umgehungsinteresse an den Ursprungspatenten zum Ausdruck bringen. Auch die wenigen wissenschaftlichen Veröffentlichungen bestätigen die Güte der quecksilbersalzhaltigen Kontakte, ohne freilich quantitative Aufschlüsse über ihre Sonderstellung zu geben. So zeigen *Dalson* und *Wibaut*¹⁾, dass die katalytische Wirkung von Sublimat in entscheidendem Masse mit dem Aufbringen auf einen Träger verknüpft ist, da Mercurichloridkristalle nur sehr geringe, Sublimat-

¹⁾ R. 53, 489 (1934).