**4. *Moleculartheorie der piëzoelectrischen
und pyroelectrischen Erscheinungen; von
Eduard Riecke.***

(Im Auszuge mitgetheilt aus dem 38. Bande der Abhandlungen der
K. Ges. d. Wiss. in Göttingen. 1892).

Als im Anfange des 18. Jahrhunderts die pyroelectrischen Eigenschaften des Turmalins bekannt wurden, verglich man die beobachtete Wirkung mit der Anziehung des Eisens durch den Magnet; da aber die angezogenen Theilchen gleichzeitig auch wieder abgestossen wurden, so erkannte man bald, dass es sich nicht um eine magnetische, sondern nur um eine electriche Wirkung handeln könne. Für die Erklärung der Erscheinung blieb aber jene Analogie von Bedeutung und sie wurde noch wesentlich erweitert durch die Beobachtung, dass die Bruchstücke eines Turmalins ihre Polarität ebenso behalten, wie die Bruchstücke eines Magnets. Es lag daher die Vorstellung nahe, dass die Wirkungen des Turmalins auf einer übereinstimmenden electriche Polarisation seiner Molecüle beruhen, ebenso wie die Wirkungen eines Magnets auf der gleichen Richtung der permanenten Molecularmagnete. Ausgesprochen wurde dies zuerst von William Thomson in Nichols „Cyclopaedia of the physical sciences“ im Jahre 1860. Die wahrscheinlichste Erklärung der Pyroelectricität von dipolaren Krystallen findet er in der Annahme, dass die Masse dieser Körper wesentlich dieselbe Art von Electropolarisation besitze, welche nach Faraday temporär in Isolatoren erzeugt werden kann, und dass jene natürliche dielectriche Polarisation eine Function der Temperatur sei. Infolge des electropolaren Zustandes seiner Masse übt der Körper auf das ihn rings umgebende Mittel eine inducirende Wirkung aus und es entsteht daher auf seiner Oberfläche eine electriche Schichte, welche in dem ganzen äusseren Raume die Wirkungen der inneren Polarisation aufhebt. Wenn die Temperatur sich ändert, so ändert sich gleichzeitig die moleculare Polarisation; die oberflächliche Electricisirung aber gebraucht eine gewisse Zeit, um

dem Wechsel zu folgen, umso mehr, je grösser der Widerstand ist, welcher sich der Bewegung der Electricität an der Oberfläche oder in dem Inneren der Substanz in den Weg stellt.

Eine ausführliche Theorie der pyroelectrischen Erscheinungen des Turmalins auf Grund der geschilderten Annahmen habe ich im Jahre 1886 entwickelt¹⁾, wobei auch der Einfluss der die Temperaturänderungen begleitenden Dilatationen berücksichtigt wurde. Wenn ein Turmalin auf eine constante Temperatur erhitzt wird und dann frei sich abkühlt, so ist das electricische Moment der Volumeinheit gegeben durch die Gleichung:

$$\eta = a e^{q t_0} \frac{e^{-q t} - e^{-a t}}{a - q} \cdot H.$$

Hier bezeichnet H das maximale bei der Abkühlung erreichte Moment, t_0 die Zeit, welche von dem Beginne der Abkühlung bis zu seiner Erreichung vergeht; q ist die Leitungsfähigkeit des Turmalines an der Oberfläche, a die Constante des Newton'schen Abkühlungsgesetzes. Wenn die Isolation des Turmalines eine vollkommene, also $q = 0$ ist, so wird:

$$\eta = (1 - e^{-a t}) H.$$

Beide Formeln wurden durch eine grosse Zahl von Beobachtungen bestätigt und die Grundlagen der Theorie dadurch als richtig erwiesen.

Im Jahre 1880 haben J. und P. Curie gefunden, dass beim Turmalin eine Entwicklung von Electricität auch durch elastische Deformationen hervorgerufen wird. Es war zu erwarten, dass diese Erscheinungen ebenfalls durch die Annahme einer permanenten molecularen Polarisirung ihre Erklärung finden würden.

Die Erscheinungen der Pyroelectricität und Piezoelectricität sind nun nicht beschränkt auf Krystalle mit einer einzigen polaren Symmetrieaxe; sie treten auch auf bei Krystallen mit drei oder vier solchen Axen, bei welchen die Existenz permanenter electricischer Momente durch die Symmetrieverhältnisse ausgeschlossen ist. Wenn in einem solchen Krystalle, etwa dem Quarze, durch eine Deformation electricische Momente

¹ E. Riecke, Ann. d. Phys. u. Chem. 1886. 28. p. 43.

erzeugt werden, so liegt die Annahme nahe, dass die inducirenden Kräfte von electricen Massen herrühren, welche nicht erst in Folge der Deformation neu entstehen, sondern vorher vorhanden waren.

Man kommt also auch hier zu der Vorstellung von einer permanenten electricen Polarität der Molecüle. Im Gegensatz zu dem Falle des Turmalins aber kann diese ein electrices Moment von Hause aus nicht besitzen, electriche Fernwirkungen an und für sich nicht ausüben. Nur die mit der Deformation des Krystalles verbundene Verschiebung und Drehung der Molecüle erzeugen Kräfte, welche in den Molecülen oder Volumelementen des Krystalles electriche Momente induciren und von diesen erst hängen die beobachteten piëzo-electrischen und pyroelectricen Wirkungen unmittelbar ab.

Im Folgenden soll gezeigt werden, wie die Gesetze der Piëzoelectricität und Pyroelectricität aus dieser Vorstellung entwickelt werden können. Die Aufgabe ist sehr vereinfacht durch die von Voigt entwickelte allgemeine Theorie der piëzo- und pyroelectricen Erscheinungen an Krystallen.¹⁾ Auch bei dieser Theorie ist zu beachten, dass Krystalle mit einer einzigen polaren Symmetrieaxe schon im natürlichen Zustand ein electrices Moment besitzen. Es wird angenommen, dass seine Wirkungen ebenso wie beim Turmalin durch eine oberflächlich aufgelagerte electriche Schichte compensirt werden. Es handelt sich daher in allen Fällen nur um die Bestimmung der Momente, welche durch elastische oder thermische Dilationen neu erzeugt werden. Nun wird die Annahme gemacht, dass die rechtwinkligen Componenten a , b , c des in der Volumeinheit inducirten Momentes gleich linearen Functionen der Deformationsgrössen seien. Der allgemeinste dementsprechende Ansatz wird vereinfacht durch die Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften der Gruppe, welcher der Krystall angehört. Die hieraus fliessenden Formeln sind durch Beobachtungen, welche von Voigt und von mir an Quarz und Turmalin angestellt wurden, bestätigt worden. Unsere Auf-

1) Vgl. Voigt, Goettinger Abhandl. 1890. Riecke u. Voigt: Die piëzoelectricen Constanten des Quarzes und Turmalines. Ann. d. Phys. u. Chem. 45. p. 523. 1892.

gabe ist daher gelöst, wenn wir gezeigt haben, dass in der molecularen Theorie der Zusammenhang zwischen den piëzo-electrischen Momenten und den Verschiebungen in der Form linearer Gleichungen sich ergibt, welche für die verschiedenen Symmetriegruppen der Krystalle denselben Vereinfachungen unterliegen, wie bei Voigt.

Die Vorstellungen, welche wir unserer Theorie zu Grunde legen, sind nun folgende: Die Mittelpunkte der Krystallmolecüle bilden Raumgitter, welche den Symmetriecharakter der verschiedenen Krystallsysteme besitzen. In dem allgemeinsten Fall des monoklinen Systems liegen die Gitterpunkte in den Ecken congruenter Parallelepipede, welche als primitive Parallelepipede bezeichnet werden. Beim monoklinen System ist das primitive Parallelepipeton eine gerade rhomboidische Säule, beim rhombischen ein rechtwinkliges Parallelepipeton, beim quadratischen eine gerade quadratische Säule, beim regulären ein Würfel. Beim hexagonalen System liegen die Gitterpunkte in den Ecken congruenter, gerader Prismen, deren Grundflächen gleichseitige Dreiecke sind.

Jedes Molecül ist umgeben von einem System electricischer Pole; seine Anordnung besitzt die Symmetrieverhältnisse der speciellen Gruppe, welcher der betreffende Krystall angehört. Das System ist mit dem Molecül so verbunden, dass seine Symmetrieebenen und Axen mit den entsprechenden Symmetrieelementen des Raumgitters zusammenfallen. Wie man sieht, ist die hierdurch gegebene Constitution eines Krystalles im wesentlichen identisch mit dem, was Schönflies als ein Molecülgitter bezeichnet.

Die Molecüle selbst betrachten wir als dielectricisch erregbar. Im allgemeinen werden schon im natürlichen Zustand des Krystalles electromotorische Kräfte von den die Molecüle umgebenden Polsystemen ausgeübt werden. Die ihnen entsprechenden Momente kommen aber nach dem oben gesagten nicht in Betracht, da sie durch electriche Oberflächenschichten compensirt werden. Wenn aber in Folge elastischer oder thermischer Wirkungen die Molecüle eines Krystalles verschoben und gedreht werden, so entstehen neue electromotorische Kräfte. Ihre Entwicklung für die verschiedenen Symmetriegruppen der Krystalle bildet die wesentliche Aufgabe der fol-

genden Untersuchung. Die ihnen entsprechenden dielectricischen Momente müssen sich als lineare Functionen der Verschiebungsgrößen ergeben.

§. 1. Die durch Translation der Molecüle erzeugten electrischen Kräfte.

Die Coordinaten des Mittelpunktes des Molecüls A , für welches die inducirte electromotorische Kraft bestimmt werden soll, seien im natürlichen Zustand des Krystalles x, y, z . Unter derselben Voraussetzung besitze der Mittelpunkt eines anderen Molecüls B die Coordinaten x_1, y_1, z_1 . Die Componenten der von B auf A ausgeübten electrischen Kraft sind gegeben durch

$$X_1 = \frac{\partial P_1}{\partial x_1}, \quad Y_1 = \frac{\partial P_1}{\partial y_1}, \quad Z_1 = \frac{\partial P_1}{\partial z_1}$$

Das von dem electrischen Polsystem des Molecüls B ausgeübte Potential wird durch Kugelfunctionen dargestellt, welche später angegeben werden. Während der Mittelpunkt des Molecüls A an seiner Stelle bleibt, erleide der Mittelpunkt des Molecüls B eine kleine Verschiebung mit den Componenten

$$(1) \quad \begin{cases} u_1 = a_{11} x_1 + a_{12} y_1 + a_{13} z_1 \\ v_1 = a_{12} x_1 + a_{22} y_1 + a_{23} z_1 \\ w_1 = a_{13} x_1 + a_{23} y_1 + a_{33} z_1 \end{cases}$$

Dadurch erhalten die Componenten X_1, Y_1, Z_1 Zuwächse, welche gegeben sind durch:

$$(2) \quad \delta X_1 = \frac{\partial X_1}{\partial x_1} u_1 + \frac{\partial X_1}{\partial y_1} v_1 + \frac{\partial X_1}{\partial z_1} w_1,$$

Nach unseren Vorstellungen ist um das Molecül A eine unbegrenzte Zahl von Molecülen B so vertheilt, dass ein Raumgitter mit den Symmetrieverhältnissen des betreffenden Krystallsystemes entsteht; die Verschiebungen der Mittelpunkte werden bei allen Molecülen B durch die Gleichungen (1) bestimmt. Jedes Molecül B giebt durch seine Verschiebung Veranlassung zu einer auf den Mittelpunkt von A wirkenden Kraft, deren Componenten durch die Gleichungen (2) bestimmt werden. Wenn wir alle gleichgerichteten Componenten addiren, so erhalten wir die Componenten Ξ, H, Z der ganzen electrischen Kraft, welche infolge der Deformation auf das Molecül A ausgeübt wird. Für diese ergeben sich daher die Werthe

$$(3) \left\{ \begin{aligned} H &= a_{11} \sum \frac{\partial X_1}{\partial x_1} x_1 + a_{21} \sum \frac{\partial X_1}{\partial y_1} y_1 + a_{31} \sum \frac{\partial X_1}{\partial z_1} z_1 \\ &+ a_{23} \left\{ \sum \frac{\partial X_1}{\partial y_1} z_1 + \sum \frac{\partial X_1}{\partial z_1} y_1 \right\} + a_{31} \left\{ \sum \frac{\partial X_1}{\partial x_1} x_1 + \sum \frac{\partial X_1}{\partial x_1} z_1 \right\} \\ &+ a_{12} \left\{ \sum \frac{\partial X_1}{\partial x_1} y_1 + \sum \frac{\partial X_1}{\partial y_1} x_1 \right\} \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right.$$

§ 2. Die durch Rotation der Molecüle erzeugten electromotorischen Kräfte.

Den Mittelpunkt des Molecüls *B* machen wir zum Anfangspunkt eines Hilfskoordinatensystemes, dessen Axen parallel sind mit den Axen des ursprünglichen. Die relativen Coordinaten von *A* gegen *B* setzen wir:

$$x - x_1 = \xi, \quad y - y_1 = \eta, \quad z - z_1 = \zeta.$$

Nun werde das Molecül *B* sammt dem mit ihm verbundenen Systeme electrischer Pole um die drei Coordinatenaxen um kleine Winkel gedreht, und zwar sei der Betrag der Drehung um die Axe ξ gleich *l*, um η gleich *m* und um ζ gleich *n*. Die Veränderung, welche hierdurch in der von *B* auf *A* ausgeübten electrischen Wirkung erzeugt wird, ergibt sich in folgender Weise. Mit dem Molecüle *A* verbinden wir ein Coordinatensystem ξ', η', ζ' , welches zunächst mit dem System ξ, η, ζ sich deckt. Statt nun das Molecül *B* zu drehen, drehen wir das Molecül *A* sammt dem Coordinatensystem ξ', η', ζ' um die Axen ξ, η, ζ um die Winkel $-l, -m$ und $-n$; es komme dadurch in die neue Lage *A'*. Wir bestimmen die Kraft, welche von dem ungedrehten Molecüle *B* auf *A'* ausgeübt wird; ihre Componenten nach den Axen ξ', η', ζ' sind gleich den Componenten der Kraft, welche von dem gedrehten Molecüle *B* auf *A* ausgeübt wird, genommen nach den Axen ξ, η, ζ . Ziehen wir von diesen die Componenten der ursprünglich vorhandenen Wirkung ab, so erhalten wir die gesuchte Veränderung.

Werden alle Molecüle *B* bei der Deformation in übereinstimmender Weise gedreht, so wird hiernach auf *A* eine electromotorische Kraft ausgeübt, deren Componenten durch die Gleichungen bestimmt sind:

$$(3') \quad \left\{ \begin{aligned} \Xi &= l \sum \left(\frac{\partial X_1}{\partial y_1} z_1 - \frac{\partial X_1}{\partial z_1} y_1 \right) + m \sum \left(\frac{\partial X_1}{\partial z_1} x_1 - \frac{\partial X_1}{\partial x_1} z_1 + Z_1 \right) \\ &\quad + n \sum \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1} y_1 - \frac{\partial X_1}{\partial y_1} x_1 - F_1 \right) \\ &\quad \dots \dots \dots \end{aligned} \right.$$

§ 3. Potentiale und Kräfte einzelner Polsysteme.

1. Das einaxige Polsystem.

Die Molecüle des Crystals sind verbunden mit zwei entgegengesetzten electricischen Polen; ihre Verbindungslinie geht durch den Mittelpunkt der Molecüle hindurch und wird durch ihn halbiert. Die Menge des in einem Pol vereinigten positiven oder negativen electricischen Fluidums sei ϵ , die Projectionen des electricischen Momentes auf die Coordinatenachsen A, B, F ; der Mittelpunkt eines Molecüls habe die Coordinaten x_1, y_1, z_1 , der Punkt A , für welchen seine Wirkung zu bestimmen ist, die Coordinaten x, y, z . Das auf ihn ausgeübte Potential ist

$$V = \frac{A(x - x_1) + B(y - y_1) + F(z - z_1)}{r_1^3}.$$

Hieraus folgt für $x = y = z = 0$:

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} X_1 &= -\frac{A}{r_1^3} + \frac{3(Ax_1 + By_1 + Fz_1)x_1}{r_1^5} \\ \frac{\partial X_1}{\partial x_1} &= \frac{3(3Ax_1 + By_1 + Fz_1)}{r_1^5} - \frac{15(Ax_1 + By_1 + Fz_1)x_1^2}{r_1^7} \\ \frac{\partial Y_1}{\partial z_1} &= \frac{\partial Z_1}{\partial y_1} = \frac{3(Fy_1 + Bz_1)}{r_1^5} - \frac{15(Ax_1 + By_1 + Fz_1)y_1z_1}{r_1^7} \end{aligned} \right.$$

Gleichungen, aus welchen durch Vertauschung der Buchstaben die sechs noch fehlenden abzuleiten sind.

2. Das trigonale Polsystem; erste und zweite Hauptlage.

Die Molecüle des Krystals besitzen wieder eine ausgezeichnete Axe; in einer zu dieser Axe senkrechten Ebene liegen drei gleich positive Pole in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks, das mit dem Molecül concentrisch ist. Drei gleiche negative Pole liegen in den Ecken eines zweiten Dreiecks, durch welches das Dreieck der positiven Pole zu einem regelmässigen Sechseck ergänzt wird. Um das Potential dieses Polsystems auf den Punkt A zu berechnen, machen wir den Mittelpunkt des regulären Sechsecks zum Anfangspunkt eines

Hülfscordinatensystems ξ, η, ζ , dessen Axen den Richtungen x, y, z' parallel sind. Wir legen die Axe ζ senkrecht zu der Ebene des regulären Sechseckes; die Axe ξ möge durch eine seiner Ecken hindurchgehen, so dass η zu einer seiner Seiten senkrecht steht. An Stelle der rechtwinkligen Coordinaten ξ, η, ζ führen wir Polarcordinaten ein, indem wir setzen:

$$\xi = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad \eta = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad \zeta = r \cos \vartheta.$$

Das von dem Polsystem auf den Punkt A ausgeübte Potential ist dann gegeben durch

$$V = 6 \alpha^3 \epsilon \alpha^3 \frac{\sin^3 \vartheta \cos 3 \varphi}{r^4}.$$

Hier ist α^3 ein in der Entwicklung der Kugelfunctionen auftretender Zahlenfactor, ϵ die electricische Ladung der Pole, α die Seite des regulären Sechseckes. Gehen wir über zu rechtwinkligen Coordinaten und führen wir eine neue Constante E ein, so wird

$$V = E \frac{(x - x_1)^3 - 3(x - x_1)(y - y_1)^2}{r_1^7}.$$

Hieraus ergibt sich für $x = y = z = 0$:

$$(5a) \quad \begin{cases} X_1 = -3 E \frac{x_1^2 - y_1^2}{r_1^7} + 7 E \frac{x_1^4 - 3 x_1^2 y_1^2}{r_1^9} \\ Y_1 = 6 E \frac{x_1 y_1}{r_1^7} + 7 E \frac{x_1^3 y_1 - 3 x_1 y_1^3}{r_1^9} \\ Z_1 = 7 E \frac{(x_1^3 - 3 x_1 y_1^2) z_1}{r_1^9} \end{cases}$$

$$(5b) \quad \begin{cases} \frac{\partial X_1}{\partial x_1} = -6 E \frac{x_1}{r_1^7} + 7 E \frac{7 x_1^3 - 9 x_1 y_1^2}{r_1^9} - 63 E \frac{x_1^5 - 3 x_1^3 y_1^2}{r_1^{11}} \\ \frac{\partial Y_1}{\partial y_1} = 6 E \frac{x_1}{r_1^7} + 7 E \frac{x_1^3 - 15 x_1 y_1^2}{r_1^9} - 63 E \frac{x_1^5 y_1^2 - 3 x_1 y_1^4}{r_1^{11}} \\ \frac{\partial Z_1}{\partial z_1} = 7 E \frac{x_1^3 - 3 x_1 y_1^2}{r_1^9} - 63 E \frac{(x_1^3 - 3 x_1 y_1^2) z_1^2}{r_1^{11}} \\ \frac{\partial Y_1}{\partial z_1} = \frac{\partial Z_1}{\partial y_1} = -42 E \frac{x_1 y_1 z_1}{r_1^9} - 63 E \frac{(x_1^3 y_1 - 3 x_1 y_1^3) z_1}{r_1^{11}} \\ \frac{\partial X_1}{\partial z_1} = \frac{\partial Z_1}{\partial x_1} = 21 E \frac{(x_1^3 - y_1^2) z_1}{r_1^9} - 63 E \frac{(x_1^4 - 3 x_1^2 y_1^2) z_1}{r_1^{11}} \\ \frac{\partial X_1}{\partial y_1} = \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} = 6 E \frac{y_1}{r_1^7} - 21 E \frac{x_1^2 y_1 + y_1^3}{r_1^9} - 63 E \frac{x_1^4 y_1 - 3 x_1^2 y_1^3}{r_1^{11}} \end{cases}$$

Diese Formeln gelten für eine solche Lage des Polsystems, bei welcher der Radius Vector vom Mittelpunkte des Molecüls

nach dem ersten positiven Pole der x -Axe des Coordinatensystems parallel ist. Wir werden diese Lage als die *erste Hauptlage des trigonalen Polsystems* bezeichnen.

Die *zweite Hauptlage des trigonalen Polsystems* erhalten wir, wenn wir das von demselben gebildete Sechseck so legen, dass die y -Axe parallel dem Radius Vector des ersten positiven Poles ist. Wir erhalten die entsprechenden Formeln, wenn wir in den für die erste gefundenen die Buchstaben x und y vertauschen.

3. Das dihexagonale Polsystem.

Die Molecüle besitzen wieder eine ausgezeichnete Symmetrieaxe, welche wir zur Axe ζ eines von dem Mittelpunkt eines Molecüls ausstrahlenden Coordinatensystems machen. In gleichen Abständen zu beiden Seiten des Mittelpunktes legen wir zwei Ebenen senkrecht zu ζ . In der oberen ziehen wir einen Kreis, dessen Mittelpunkt in der Axe ζ liegt und construiren in demselben ein regelmässiges Sechseck, dessen mit 1, 3, 5, 7, 9 und 11 bezeichnete Ecken mit positiven electrischen Massen ϵ besetzt werden mögen; wir zeichnen sodann ein zweites reguläres Sechseck, dessen mit 2, 4, 6, 8, 10 und 12 bezeichnete Ecken das vorige Sechseck zu einem regulären Zwölfeck ergänzen und besetzen die Ecken mit negativen electrischen Massen $-\epsilon$; wir projeciren die beiden Sechsecke auf die untere parallele Ebene und besetzen die Ecken der Projection mit electrischen Massen entgegengesetzt denen der ursprünglichen Sechsecke. Die Projectionspunkte der Ecken 1, 2, 3 . . . 12 seien bez. 13, 14, 15 . . . 24; dann erhalten die Ecken 13, 15 . . . die Masse $-\epsilon$, die Ecken 14, 16 . . . die Masse $+\epsilon$. Wir legen die Axe ξ so, dass die Ebene ζ (1, 13) mit der Ebene $\zeta\xi$ den Winkel $\pi/12$ einschliesst; die Linie 1, 12 steht dann auf der Axe ξ , 3, 4 auf der Axe η senkrecht.

Mit Bezug auf ein Polarcoordinatensystem

$$\xi = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad \eta = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad \zeta = r \cos \vartheta$$

wird das Potential des Polsystems:

$$V = 24 a_0^7 \cos \vartheta_1 \sin^6 \vartheta_1 \epsilon \delta^7 \frac{\cos \vartheta \sin^6 \vartheta \sin 6 \varphi}{r_1^8}.$$

Hier ist δ der gemeinsame Radius Vector der Pole, ϑ_1 der Winkel, welchen die nach den Ecken des oberen Zwölfeckes

gehenden Radien Vektoren mit der Axe ζ bilden. In rechtwinkligen Coordinaten ist mit Einführung einer neuen Constante H

$$V = H \frac{\{3(x-x_1)^5(y-y_1) - 10(x-x_1)^3(y-y_1)^3 + 3(x-x_1)(y-y_1)^5\}(z-z_1)}{r_1^{15}}.$$

Hieraus ergibt sich mit $x = y = z = 0$.

$$(6a) \left\{ \begin{aligned} X_1 &= -3H \frac{(5x_1^4y_1 - 10x_1^2y_1^3 + y_1^5)x_1}{r_1^{15}} + 15H \frac{(3x_1^6y_1 - 10x_1^4y_1^3 + 3x_1^2y_1^5)x_1}{r_1^{17}} \\ Y_1 &= -3H \frac{(x_1^5 - 10x_1^3y_1^2 + 5x_1y_1^4)x_1}{r_1^{15}} + 15H \frac{(3x_1^5y_1^2 - 10x_1^3y_1^4 + 3x_1y_1^6)x_1}{r_1^{17}} \\ Z_1 &= -H \frac{3x_1^6y_1 - 10x_1^4y_1^3 + 3x_1y_1^5}{r_1^{15}} + 15H \frac{(3x_1^5y_1 - 10x_1^3y_1^3 + 3x_1y_1^5)x_1}{r_1^{17}} \\ \frac{\partial X_1}{\partial x_1} &= -60H \frac{(x_1^3y_1 - x_1y_1^3)x_1}{r_1^{15}} + 15H \frac{(33x_1^5y_1 - 70x_1^3y_1^3 + 9x_1y_1^5)x_1}{r_1^{17}} \\ &\quad - 15 \cdot 17H \frac{(3x_1^7y_1 - 10x_1^5y_1^3 + 3x_1^3y_1^5)x_1}{r_1^{19}} \\ \frac{\partial Y_1}{\partial y_1} &= 60H \frac{(x_1^3y_1 - x_1y_1^3)x_1}{r_1^{15}} + 15H \frac{(9x_1^5y_1 - 70x_1^3y_1^3 + 33x_1y_1^5)x_1}{r_1^{17}} \\ &\quad - 15 \cdot 17H \frac{(3x_1^5y_1^3 - 10x_1^3y_1^5 + 3x_1y_1^7)x_1}{r_1^{19}} \\ \frac{\partial Z_1}{\partial x_1} &= 45H \frac{(3x_1^5y_1 - 10x_1^3y_1^3 - 3x_1y_1^5)x_1}{r_1^{17}} \\ &\quad - 15 \cdot 17H \frac{(3x_1^6y_1 - 10x_1^4y_1^3 + 3x_1y_1^5)x_1^3}{r_1^{19}} \\ \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} = \frac{\partial Z_1}{\partial y_1} &= -3H \frac{x_1^5 - 10x_1^3y_1^2 + 5x_1y_1^4}{r_1^{15}} \left(1 - 15 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) \\ &\quad + 15H \frac{3x_1^5y_1^2 - 10x_1^3y_1^4 + 3x_1y_1^6}{r_1^{17}} \left(1 - 17 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) \\ \frac{\partial Z_1}{\partial x_1} = \frac{\partial X_1}{\partial y_1} &= -3H \frac{5x_1^4y_1 - 10x_1^2y_1^3 + y_1^5}{r_1^{15}} \left(1 - 15 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) \\ &\quad + 15H \frac{3x_1^6y_1 - 10x_1^4y_1^3 + 3x_1^2y_1^5}{r_1^{17}} \left(1 - 17 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) \\ \frac{\partial X_1}{\partial y_1} = \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} &= -15H \frac{(x_1^4 - 6x_1^2y_1^2 + y_1^4)x_1}{r_1^{15}} \\ &\quad + 45H \frac{(x_1^6 - 5x_1^4y_1^2 - 5x_1^2y_1^4 + y_1^6)x_1}{r_1^{17}} \\ &\quad - 15 \cdot 17H \frac{(3x_1^6y_1^2 - 10x_1^4y_1^4 + 3x_1^2y_1^6)x_1}{r_1^{19}} \end{aligned} \right.$$

4. Das tetraëdrische Polsystem; erste und zweite Hauptlage.

Die Ecken eines Würfels verbinden wir so, dass zwei um 90° gegen einander gewendete Tetraëder entstehen. Die Ecken des einen besetzen wir mit positiven electrischen Polen von der Stärke ε , die Ecken des anderen mit negativen Polen von derselben Stärke. Den Mittelpunkt des Würfels machen wir zum Mittelpunkt eines rechtwinkligen Coordinatensystems ξ, η, ζ . Die Axe ζ sei parallel der einen Würfelkante, mit Bezug auf die Axen ξ, η möge vorerst keine bestimmte Voraussetzung getroffen werden; die halbe Diagonale des Würfels setzen wir gleich δ , den Winkel, welchen die nach den oberen Würfecken gehenden Radien Vektoren mit der z -Axe einschliessen, bezeichnen wir durch ϑ_1 , das Azimuth, der den ersten positiven Pol der oberen Würfelfläche mit dem ersten negativen der unteren verbindenden Kante durch φ_1 . Das von dem Polsystem auf einen Punkt mit den Polarcoordinaten r, ϑ, φ ausgeübte Potential ist:

$$V = \frac{1}{2} \Delta \frac{\mathfrak{P}_2^3 (\cos \vartheta) \sin^2 \vartheta \cos 2(\varphi - \varphi_1)}{r^4}$$

wo zur Abkürzung gesetzt ist:

$$\Delta / 2 = 2 \cdot 4 \cdot \varepsilon^3 \mathfrak{P}_2^3 (\cos \vartheta_1) \sin^2 \vartheta_1 \delta^3.$$

Wir bezeichnen nun als *erste Hauptlage* des Würfels diejenige, bei welcher die Axen ξ, η, ζ parallel zu den Würfelseiten sind; es ist dann $\varphi_1 = \pi / 4$ und:

$$V = \Delta \frac{\cos \vartheta \sin^2 \vartheta \sin \varphi \cos \varphi}{r^4} = \Delta \frac{\xi \eta \zeta}{r^7}.$$

Als *zweite Hauptlage* bezeichnen wir diejenige, bei welcher die Axen ξ, η durch die Würfelkanten gehen; dann ist $\varphi_1 = 0$ und

$$V = \frac{1}{2} \Delta \frac{\cos \vartheta \sin^2 \vartheta (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi)}{r^4} = \frac{1}{2} \Delta \frac{(\xi^2 - \eta^2) \zeta}{r^7}.$$

Im *ersten* Falle ergeben sich für $x = y = z = 0$ die Formeln:

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} X_1 = -\Delta \frac{y_1 \hat{x}_1}{r_1^7} + 7 \Delta \frac{x_1^2 y_1 \hat{x}_1}{r_1^9} \\ \frac{\partial X_1}{\partial x_1} = 21 \Delta \frac{x_1 y_1 \hat{x}_1}{r_1^9} - 7 \cdot 9 \Delta \frac{x_1^3 y_1 \hat{x}_1}{r_1^{11}} \\ \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} = \frac{\partial Z_1}{\partial y_1} = 6 \Delta \frac{x_1}{r_1^7} - 7 \Delta \frac{x_1^3}{r_1^9} - 7 \cdot 9 \Delta \frac{x_1 y_1^2 \hat{x}_1^2}{r_1^{11}} \end{array} \right.$$

aus welchen die sechs noch fehlenden durch Vertauschung der Buchstaben hervorgehen.

Für die *zweite Hauptlage* des *tetraëdrischen Polsystems* wird ebenso

$$(8a) \quad \begin{cases} X_1 = -\Delta \frac{x_1^3}{r_1^7} + \frac{7}{2} \Delta \frac{(x_1^3 - x_1 y_1^2) x_1}{r_1^9} \\ Y_1 = \Delta \frac{y_1^3}{r_1^7} + \frac{7}{2} \Delta \frac{(x_1^2 y_1 - y_1^3) x_1}{r_1^9} \\ Z_1 = -\Delta \frac{x_1^2 - y_1^2}{r_1^7} \left\{ 1 - 7 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right\} \end{cases}$$

$$(8b) \quad \begin{cases} \frac{\partial X_1}{\partial x_1} = -\Delta \frac{x_1}{r_1^7} + \frac{7}{2} \Delta \frac{(5x_1^2 - y_1^2) x_1}{r_1^9} - \frac{7 \cdot 9}{2} \Delta \frac{(x_1^4 - x_1^2 y_1^2) x_1}{r_1^{11}} \\ \frac{\partial Y_1}{\partial y_1} = \Delta \frac{x_1}{r_1^7} + \frac{7}{2} \Delta \frac{(x_1^2 - 5y_1^2) x_1}{r_1^9} - \frac{7 \cdot 9}{2} \Delta \frac{(x_1^2 y_1^2 - y_1^4) x_1}{r_1^{11}} \\ \frac{\partial Z_1}{\partial x_1} = 21 \Delta \frac{x_1^2 - y_1^2}{r_1^9} \left(1 - 3 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) x_1 \\ \frac{\partial X_1}{\partial x_1} = \frac{\partial Z_1}{\partial y_1} = \Delta \frac{y_1}{r_1^7} \left(1 - 7 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) + \frac{7}{2} \Delta \frac{x_1^2 y_1 - y_1^3}{r_1^9} \left(1 - 9 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) \\ \frac{\partial Z_1}{\partial x_1} = \frac{\partial X_1}{\partial x_1} = -\Delta \frac{x_1}{r_1^7} \left(1 - 7 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) + \frac{7}{2} \Delta \frac{x_1^3 - x_1 y_1^2}{r_1^9} \left(1 - 9 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) \\ \frac{\partial X_1}{\partial y_1} = \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} = -\frac{7 \cdot 9}{2} \Delta \frac{(x_1^3 y_1 - x_1 y_1^3) x_1}{r_1^{11}} \end{cases}$$

5. Das ditetragonale Polsystem.

Durch den Mittelpunkt des Molecüls ziehen wir eine Axe ζ parallel zu der z -Axe des Coordinatensystems. Auf derselben markiren wir zu beiden Seiten des Mittelpunktes zwei Punkte in gleichem Abstände von diesem und legen durch sie zwei Ebenen parallel zu der xy -Ebene. Wir zeichnen in den letzteren zwei regelmässige Achtecke, concentrisch zu der Axe ζ , sodass ihre Projectionen auf die xy -Ebene zusammenfallen. Die Ecken des oberen Achteckes besetzen wir abwechselnd mit positiven und negativen electrischen Polen von der Stärke ϵ , die entsprechenden Ecken des unteren Achteckes beladen wir in entgegengesetztem Sinne mit electrischen Polen. Der gemeinsame Radius Vector der Pole sei δ ; der Winkel, welchen die nach den oberen Polen gehenden Radien mit der z -Axe einschliessen ϑ_1 , das Azimuth der Ebene, welche durch die ζ -Axe, den ersten positiven Pol oben und den ersten negativen

Pol unten hindurchgeht, sei $\pi/8$. Das Potential des Polsystemes wird:

$$V = \frac{1}{4} \Theta \frac{\cos \vartheta \sin^4 \vartheta \sin 4\varphi}{r^6} = \Theta \frac{(\xi^3 \eta - \xi \eta^3) \zeta}{r^{11}}$$

wo zur Abkürzung gesetzt ist

$$\Theta = 2 \cdot 4 \cdot 8 \cdot a_4^3 \varepsilon \cos \vartheta_1 \sin^4 \vartheta_1$$

Für $x = y = z = 0$ ergibt sich hieraus:

$$(9a) \quad \begin{cases} X_1 = -\Theta \frac{(3x_1^2 y_1 - y_1^3) x_1}{r_1^{11}} + 11 \Theta \frac{(x_1^4 y_1 - x_1^2 y_1^3) x_1}{r_1^{18}} \\ Y_1 = -\Theta \frac{(x_1^3 - 3x_1 y_1^2) x_1}{r_1^{11}} + 11 \Theta \frac{(x_1^3 y_1^2 - x_1 y_1^4) x_1}{r_1^{18}} \\ Z_1 = -\Theta \frac{x_1^3 y_1 - x_1 y_1^3}{r_1^{11}} \left(1 - 11 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) \end{cases}$$

$$(9b) \quad \begin{cases} \frac{\partial X_1}{\partial x_1} = -6\Theta \frac{x_1 y_1 x_1}{r_1^{11}} + 11\Theta \frac{(7x_1^3 y_1 - 3x_1 y_1^3) x_1}{r_1^{18}} - 11 \cdot 13 \Theta \frac{(x_1^5 y_1 - x_1^3 y_1^3) x_1}{r_1^{15}} \\ \frac{\partial Y_1}{\partial y_1} = 11\Theta \frac{x_1 y_1 x_1}{r_1^{11}} + 11\Theta \frac{(3x_1^3 y_1 - 7x_1 y_1^3) x_1}{r_1^{18}} - 11 \cdot 13 \Theta \frac{(x_1^5 y_1^3 - x_1 y_1^5) x_1}{r_1^{15}} \\ \frac{\partial Z_1}{\partial x_1} = 11\Theta \frac{x_1^3 y_1 - x_1 y_1^3}{r_1^{18}} \left(3 - 13 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) z_1 \\ \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} = \frac{\partial Z_1}{\partial y_1} = -\Theta \frac{x_1^3 - 3x_1 y_1^3}{r_1^{11}} \left(1 - 11 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) + 11\Theta \frac{x_1^3 y_1^2 - x_1 y_1^4}{r_1^{18}} \left(1 - 13 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) \\ \frac{\partial Z_1}{\partial x_1} = \frac{\partial X_1}{\partial y_1} = -\Theta \frac{3x_1^2 y_1 - y_1^3}{r_1^{11}} \left(1 - 11 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) + 11\Theta \frac{x_1^4 y_1 - x_1^2 y_1^3}{r_1^{18}} \left(1 - 13 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) \\ \frac{\partial X_1}{\partial y_1} = \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} = -3\Theta \frac{(x_1^2 - y_1^2) x_1}{r_1^{11}} + 11\Theta \frac{(x_1^4 - y_1^4) x_1}{r_1^{18}} - 11 \cdot 13 \Theta \frac{(x_1^4 y_1^2 - x_1^2 y_1^4) x_1}{r_1^{15}} \end{cases}$$

§ 4. Einfluss der Symmetrieverhältnisse auf die Werthe der Molecularsummen.

Die Kräfte, welche bei einer Verschiebung des Molecularsystemes auf den Mittelpunkt $\mathcal{A}$ eines beliebigen Molecüls ausgeübt werden, sind dargestellt durch Summen von folgender Form

$$\sum \frac{x^\alpha y^\beta z^\gamma}{r^\kappa}$$

welche sich über alle Molecüle des Systems mit Ausnahme der betrachteten erstrecken. Ist ein *Symmetriecentrum* vorhanden, so muss $\alpha + \beta + \gamma$ gerade sein. Ist die z -Axe eine *zweizählige Symmetrieaxe* des Molecularsystems, so entspricht jedem Punkte mit den Coordinaten x, y, z ein anderer mit den Co-

ordinaten $-x, -y, z$. Wenn also $\alpha + \beta$ ungerade ist, so zerstören sich je zwei Terme der Summe und diese verschwindet. Wenn ferner die xy -Ebene eine *Symmetrieebene* ist, so entspricht jedem Punkte x, y, z ein Punkt $x, y, -z$ und es wird daher die Molecularsumme stets verschwinden, wenn γ ungerade ist. Entsprechendes gilt, wenn die anderen Coordinatenachsen Symmetriachsen oder die anderen Coordinatenebenen Symmetrieebenen sind.

1. Symmetrieeigenschaften des hexagonalen Systems.

Die Mittelpunkte der Molecüle seien so vertheilt, dass das von ihnen gebildete Raumgitter gegen alle drei Coordinatenebenen symmetrisch, dass aber ausserdem noch die z -Achse eine sechszählige Symmetrieaxe ist. Wir werden eine derartige Vertheilung der Molecüle erhalten, wenn wir in der Ebene xy ein Netz von lauter gleichseitigen Dreiecken ziehen, bei welchen die Richtung einer Seite der x -Achse parallel ist, während der Mittelpunkt des Coordinatensystems mit der Ecke eines Dreieckes zusammenfällt. Zu diesem in der xy -Ebene liegenden Netze fügen wir dann in äquidistanten zu der xy -Ebene parallelen Ebenen ebensolche Netze hinzu, deren Projectionen auf die xy -Ebene durch das zuerst gezeichnete Netz gegeben sind. Betrachten wir mit Bezug auf dieses Punktsystem Summen von der Form

$$\sum \frac{x^\alpha y^\beta z^\gamma}{r^\kappa}$$

so sind nach dem Vorhergehenden ungerade Werthe von α, β, γ von vornherein ausgeschlossen. Wir wollen ferner der Coordinate z einen positiven oder negativen Werth ertheilen, wie er einer beliebigen Parallelebene des Netzes entspricht und uns auf die Betrachtung des Theiles der Summe beschränken, welcher jener Ebene zugehört. Innerhalb derselben ordnen wir nach den Werthen der Entfernung r , d. h. wir lösen die ganze der Ebene zugehörige Summe auf in eine Reihe von Einzelsummen, sodass in jeder der Werth von r constant bleibt

$$\sum \frac{x^\alpha y^\beta z^\gamma}{r^\kappa} = \sum \frac{x_1^\alpha y_1^\beta z_1^\gamma}{r_1^\kappa} + \sum \frac{x_2^\alpha y_2^\beta z_2^\gamma}{r_2^\kappa} + \dots$$

Ist die z -Achse eine 6zählige Symmetrieaxe, so wird das

Punktsystem in sich selbst übergeführt, wenn wir eine Drehung von $\pi/3$ um die z -Axe ausführen; drehen wir das Coordinatensystem um diesen Winkel und bezeichnen wir die neuen Positionen der x - und y -Axe durch x' und y' , so muss die mit Bezug auf diese Axen gebildete Summe

$$\sum \frac{x'^\alpha y'^\beta x'^\gamma}{r'^\kappa} = \sum \frac{x^\alpha y^\beta x^\gamma}{r^\kappa}$$

sein; ebenso

$$\sum \frac{x_1'^\alpha y_1'^\beta x_1'^\gamma}{r_1'^\kappa} = \sum \frac{x_1^\alpha y_1^\beta x_1^\gamma}{r_1^\kappa}$$

.

Aus den zwischen den Coordinaten $x' y'$ und $x y$ bestehenden Beziehungen ergibt sich dann die Gleichung:

$$\frac{x^\gamma \sum x_1^\alpha y_1^\beta}{r_1^\kappa} = \frac{x^\gamma \sum \left(\frac{1}{2} x_1 + \frac{\sqrt{3}}{2} y_1 \right)^\alpha \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} x_1 + \frac{1}{2} y_1 \right)^\beta}{r_1^\kappa}$$

.

Für das ganze Molecularsystem ergeben sich aus diesen Beziehungen die folgenden Formeln:

$$(10) \quad \sum \frac{x^2 x^\gamma}{r^\kappa} = \sum \frac{y^2 x^\gamma}{r^\kappa}$$

$$(11) \quad \sum \frac{x^4 x^\gamma}{r^\kappa} = \sum \frac{y^4 x^\gamma}{r^\kappa} = 3 \sum \frac{x^2 y^2 x^\gamma}{r^\kappa}$$

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum \frac{(x^6 + x^4 y^2) x^\gamma}{r^\kappa} = \sum \frac{(y^6 + x^2 y^4) x^\gamma}{r^\kappa} \\ \sum \frac{(x^6 - 5 x^4 y^2 - 5 x^2 y^4 + y^6) x^\gamma}{r^\kappa} = 0 \\ \sum \frac{x^6 x^\gamma}{r^\kappa} = \sum \frac{(2 x^4 y^2 + 3 x^2 y^4) x^\gamma}{r^\kappa} \\ \sum \frac{y^6 x^\gamma}{r^\kappa} = \sum \frac{(3 x^4 y^2 + 2 x^2 y^4) x^\gamma}{r^\kappa} \end{array} \right.$$

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum \frac{(x^8 + 2 x^6 y^2) x^\gamma}{r^\kappa} = \sum \frac{(y^8 + 2 x^2 y^6) x^\gamma}{r^\kappa} \\ \sum \frac{(3 x^6 y^2 - 10 x^4 y^4 + 3 x^2 y^6) x^\gamma}{r^\kappa} = 0 \\ \sum \frac{(3 x^8 - 70 x^4 y^4 + 3 y^8) x^\gamma}{r^\kappa} = 0 \end{array} \right.$$

2. Symmetrieeigenschaften des rhombischen, quadratischen und regulären Systems.

Bei dem rhombischen System liegen die Mittelpunkte der Molecüle in den Punkten eines von rechtwinkligen Parallelepipeden gebildeten Raumgitters; die drei Coordinatenachsen sind zweizählige Symmetrieachsen, die drei Coordinatenebenen Symmetrieebenen. Es können nur Molecularsummen mit geraden Potenzen von x, y, z auftreten.

Im quadratischen System nehmen wir die z -Axe zur vierzähligen Symmetrieaxe und erhalten:

$$(14) \quad \sum \frac{x^{2\alpha} y^{2\beta} z^{2\gamma}}{r^{\kappa}} = \sum \frac{x^{2\beta} y^{2\alpha} z^{2\gamma}}{r^{\kappa}}.$$

Im regulären System ist endlich:

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum \frac{x^{2\alpha} y^{2\beta} z^{2\gamma}}{r^{\kappa}} = \sum \frac{x^{2\beta} y^{2\gamma} z^{2\alpha}}{r^{\kappa}} = \sum \frac{x^{2\gamma} y^{2\alpha} z^{2\beta}}{r^{\kappa}} \\ = \sum \frac{x^{2\alpha} y^{2\gamma} z^{2\beta}}{r^{\kappa}} = \sum \frac{x^{2\beta} y^{2\alpha} z^{2\gamma}}{r^{\kappa}} = \sum \frac{x^{2\gamma} y^{2\beta} z^{2\alpha}}{r^{\kappa}}. \end{array} \right.$$

§ 5. Electricische Kräfte, welche bei der Deformation specieller Molecularsysteme entstehen.

In den allgemeinen Ausdrücken der Gleichungen (3) und (4) substituiren wir im Folgenden die Werthe, welche sich in § 3 für die von den verschiedenen Polsystemen ausgeübten Kraftcomponenten und ihre Differentialquotienten ergeben haben. Wir lassen dabei gleichzeitig die Vereinfachungen eintreten, welche durch die Symmetriebedingungen der Systeme bedingt sind.

1. Molecüle mit einaxigem Polsystem.

Wir lassen die z -Axe des Coordinatensystems mit der Richtung der electricischen Axe zusammenfallen; in den Gleichungen (4) ist dann $A = B = 0$. Substituiren wir die hierdurch vereinfachten Werthe der Kräfte und ihrer Differentialquotienten in den Gleichungen (3) und (3'), so ergibt sich:

$$(16) \left\{ \begin{aligned} \Xi &= 3 \Gamma \Sigma \frac{x_1 \tilde{x}_1}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{11} - 15 \Gamma \Sigma \frac{x_1 y_1^2 \tilde{x}_1}{r_1^7} a_{22} \\ &\quad + 3 \Gamma \Sigma \frac{x_1 \tilde{x}_1}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{33} + 3 \Gamma \Sigma \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(1 - 10 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{23} \\ &\quad + 3 \Gamma \Sigma \left(\frac{x_1^2 + \tilde{x}_1^2}{r_1^5} - 10 \frac{x_1^2 \tilde{x}_1^2}{r_1^7} \right) a_{31} + 3 \Gamma \Sigma \frac{y_1 \tilde{x}_1}{r_1^5} \left(1 - 10 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{12} \\ Z &= 3 \Gamma \Sigma \frac{x_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{11} + 3 \Gamma \Sigma \frac{y_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{22} \\ &\quad + 3 \Gamma \Sigma \frac{\tilde{x}_1^2}{r_1^5} \left(3 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{33} + 6 \Gamma \Sigma \frac{y_1 \tilde{x}_1}{r_1^5} \left(2 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{23} \\ &\quad + 6 \Gamma \Sigma \frac{\tilde{x}_1 x_1}{r_1^5} \left(2 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{31} + 6 \Gamma \Sigma \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{12} \\ \Xi' &= - 3 \Gamma \Sigma \frac{x_1 y_1}{r_1^5} l - \Gamma \Sigma \frac{1}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) m \\ Z' &= 3 \Gamma \Sigma \frac{y_1 \tilde{x}_1}{r_1^5} l - 3 \Gamma \Sigma \frac{x_1 \tilde{x}_1}{r_1^5} m. \end{aligned} \right.$$

Der Werth von H folgt aus dem für Ξ , wenn man vertauscht x mit y , a_{11} mit a_{22} , a_{13} mit a_{23} ; der Werth von H' aus dem für Ξ' , wenn man vertauscht x mit y und $-l$ mit m .

Bei dem *triklinen System* finden die vorhergehenden Formeln unverändert Anwendung, da die bloße Existenz eines Symmetriecentrums keine Vereinfachung in den Werthen der nur gerade Functionen von x, y, z enthaltenden Molecularsummen bedingt.

Ist in dem *monoklinen System* die z -Axe eine zweizählige polare Symmetrieaxe, so verschwinden alle mit ungeraden Producten $x^\alpha y^\beta$ behafteten Summen, gleichzeitig sind durch die zur z -Axe senkrechte Symmetrieebene ungerade Potenzen von z ausgeschlossen. Wir erhalten

$$(17) \left\{ \begin{aligned} \Xi &= 3 \Gamma \Sigma \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(1 - 10 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{23} + 3 \Gamma \Sigma \left(\frac{x_1^2 + \tilde{x}_1^2}{r_1^5} - 10 \frac{x_1^2 \tilde{x}_1^2}{r_1^7} \right) a_{31} \\ Z &= 3 \Gamma \Sigma \frac{x_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{11} + 3 \Gamma \Sigma \frac{y_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{22} \\ &\quad + 3 \Gamma \Sigma \frac{\tilde{x}_1^2}{r_1^5} \left(3 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{33} + 6 \Gamma \Sigma \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{12} \\ \Xi' &= - 3 \Gamma \Sigma \frac{x_1 y_1}{r_1^5} l - \Gamma \Sigma \frac{1}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) m \\ Z' &= 0. \end{aligned} \right.$$

Die Werthe von H und H' ergeben sich ebenso wie oben. Es entsprechen diese Formeln der *hemimorphen Gruppe* des

monoklinen Systems. Die *hemiedrische Gruppe* ist dadurch charakterisirt, dass eine zu der z -Axe senkrechte Symmetrieebene (E_z) existirt. Wir legen dementsprechend die elektrischen Axen der Molecüle parallel der x -Axe des Coordinatensystems und setzen in den Gleichungen (4) $B = \Gamma = 0$. Substituiren wir die vereinfachten Werthe der Kräfte und ihrer Differentialquotienten in den Gleichungen 3 und 3', so ergibt sich:

$$(18) \left\{ \begin{aligned} \Xi &= 3A \Sigma \frac{x_1^2}{r_1^5} \left(3 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{11} + 3A \Sigma \frac{y_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{22} \\ &\quad + 3A \Sigma \frac{x_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{33} + 6A \Sigma \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(2 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{12} \\ H &= 3A \Sigma \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{11} + 3A \Sigma \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{y_1^2}{r_1^2} \right) a_{22} \\ &\quad - 15A \Sigma \frac{x_1 y_1 x_1^2}{r_1^7} a_{33} + 3A \Sigma \left(\frac{x_1^2}{r_1^5} + \frac{y_1^2}{r_1^5} - 10 \frac{x_1^2 y_1^2}{r_1^7} \right) a_{12} \\ Z &= 3A \Sigma \frac{x_1}{r_1^5} \left(1 - 10 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{23} + 3A \Sigma \left(\frac{x_1^2}{r_1^5} + \frac{x_1^2}{r_1^5} - 10 \frac{x_1^2 x_1^2}{r_1^7} \right) a_{31} \\ \Xi' &= 3A \Sigma \frac{x_1 y_1}{r_1^5} n, \quad H' = -A \Sigma \frac{1}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{y_1^2}{r_1^2} \right) n \\ Z' &= A \Sigma \frac{1}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) m. \end{aligned} \right.$$

Im Falle des *rhombischen Systems*, in welchem die Coordinatenebenen Symmetrieebenen des Raumgitters sind, reduciren sich die Gleichungen (16) und (17) auf:

$$(19) \left\{ \begin{aligned} \Xi &= 3\Gamma \Sigma \left(\frac{x_1^2 + x_1^2}{r_1^5} - 10 \frac{x_1^2 x_1^2}{r_1^7} \right) a_{31} \\ Z &= 3\Gamma \Sigma \frac{x_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{11} + 3\Gamma \Sigma \frac{y_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{22} \\ &\quad + 3\Gamma \Sigma \frac{x_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{33} \\ \Xi' &= -\Gamma \Sigma \frac{1}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) m \quad Z' = 0. \end{aligned} \right.$$

Die Werthe von H und H' ergeben sich durch Vertauschung von x_1 mit y_1 , a_{31} mit a_{23} und $-m$ mit l .

Für das *quadratische System* gelten dieselben Formeln, nur sind hier die Axen x und y einander gleichwerthig und daher die Coefficienten von a_{11} und a_{22} , a_{31} und a_{23} , $-m$ und l einander gleich.

Die Formeln (19) gelten auch für das *hexagonale System*, unter der Voraussetzung, dass die *z-Axe* eine sechszählige Symmetrieaxe ist. Aus den Symmetrieeigenschaften des Systems folgt wieder die Gleichheit der Coefficienten von a_{11} und a_{22} , a_{31} und a_{23} , $-m$ und l .

2. Molecüle mit tetraëdrischem Polsystem.

Wir betrachten zuerst ein dem *rhambischen System* angehörendes Molecülgitter; die Mittelpunkte der Molecüle bilden ein aus rechtwinkligen Parallelepipeden bestehendes Raumbgitter; die Kanten sind parallel den Axen des Coordinatensystems.

Benutzen wir das tetraëdrische Polsystem in seiner *ersten Hauptlage*, so erhalten wir aus der Verbindung der Gleichungen (7) und (3)

$$(20) \quad \begin{cases} \Xi = \Delta \sum \left(6 \frac{y_1^2 + x_1^2}{r_1^7} - 7 \frac{y_1^4 + x_1^4}{r_1^9} - 126 \frac{x_1^2 y_1^2 x_1^2}{r_1^{11}} \right) a_{23} \\ \Xi = -\Delta \sum \left(6 \frac{y_1^2 - x_1^2}{r_1^7} - 7 \frac{y_1^4 - x_1^4}{r_1^9} \right) l \end{cases}$$

Die vier übrigen Gleichungen ergeben sich durch cyklische Vertauschung von $x_1, y_1, z_1, a_{12}, a_{23}, a_{31}, l, m, n$.

Im quadratischen System sind die Axen x und y einander gleichwerthig; die Coefficienten von a_{23} und a_{31} , von l und $-m$ werden einander gleich; Z' verschwindet. Im regulären System sind die Coefficienten von a_{23}, a_{31} und a_{11} gleich; Ξ', H', Z' verschwinden.

Nehmen wir das tetraëdrische Polsystem in seiner *zweiten Hauptlage*, so geben die Gleichungen (8) in Verbindung mit 3.

$$(21) \quad \begin{cases} \Xi = \Delta \sum \left\{ -\frac{x_1^2 + x_1^2}{r_1^7} + \frac{7}{2} \frac{(7x_1^2 - y_1^2)x_1^2}{r_1^9} + \frac{7}{2} \frac{x_1^4 - x_1^2 y_1^2}{r_1^9} \left(1 - 18 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) \right\} a_{31} \\ Z = \Delta \sum \left\{ -\frac{x_1^2}{r_1^7} \left(1 - 7 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) + \frac{7}{2} \frac{x_1^4 - x_1^2 y_1^2}{r_1^9} \left(1 - 9 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) \right\} a_{11} \\ \quad + \Delta \sum \left\{ \frac{y_1^2}{r_1^7} \left(1 - 7 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) - \frac{7}{2} \frac{y_1^4 - x_1^2 y_1^2}{r_1^9} \left(1 - 9 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) \right\} a_{22} \\ \quad + 21 \Delta \sum \frac{x_1^2 - y_1^2}{r_1^2} \left(1 - 3 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) z_1^2 a_{33} \\ \Xi' = \Delta \sum \left\{ -\frac{2x_1^2 - y_1^2 - x_1^2}{r_1^2} - \frac{7}{2} \frac{(x_1^2 + y_1^2)x_1^2}{r_1^9} + \frac{7}{2} \frac{x_1^4 - x_1^2 y_1^2}{r_1^9} \right\} m \\ Z' = 0. \end{cases}$$

Die Werthe von H und H' ergeben sich durch Vertauschung von x_1 mit y_1 , a_{31} und $-a_{23}$, l und m .

Im *quadratischen System* werden die Coefficienten von a_{31} und a_{23} , ebenso die von a_{11} und a_{22} einander entgegengesetzt gleich, die Coefficienten von m und l identisch.

4. Molecüle mit ditetragonalem Polsystem.

Da die z Axe für das ditetragonale Polsystem eine vierzählige Symmetrieaxe ist, so tritt dasselbe zuerst in dem quadratischen System auf. Die Gleichungen 3 geben in Verbindung mit 9

$$(22) \quad \begin{cases} \Xi = \Theta \sum \frac{x_1^4 - 3x_1^2 y_1^2}{r_1^{11}} \left(1 - 11 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) a_{23} \\ Z = 0 \\ \Xi' = -\Theta \sum \frac{x_1^4 - 3x_1^2 y_1^2}{r_1^{11}} \left(1 - 11 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) l. \end{cases}$$

H ergibt sich aus Ξ durch Vertauschung von a_{23} mit $-a_{31}$, H' und Z' aus Ξ' durch Vertauschung von l mit m und mit $-2n$.

4. Molecüle mit trigonalem Polsystem.

Aus der Anordnung des trigonalen Polsystems folgt, dass es in seinen beiden Hauptlagen nur in Krystallen des *hexagonalen Systems* auftreten kann und zwar in solchen Gruppen, welche eine mit der z Axe zusammenfallende dreizählige Symmetrieaxe besitzen.

I. Hauptlage des trigonalen Polsystems.

Die Gleichungen 5 geben in Verbindung mit 3 und mit Rücksicht auf die in den Gleichungen 10, 11, 12 ausgesprochenen Symmetrieeigenschaften des hexagonalen Systems:

$$(23) \quad \begin{cases} \Xi = E \cdot \sum \left\{ -6 \frac{x_1^2}{r_1^7} + 28 \frac{x_1^4}{r_1^9} - 63 \frac{x_1^6 - 3x_1^4 y_1^2}{r_1^{11}} \right\} (a_{11} - a_{22}) \\ H = 2E \cdot \sum \left\{ 6 \frac{x_1^2}{r_1^7} - 28 \frac{x_1^4}{r_1^9} + 63 \frac{x_1^6 - 3x_1^4 y_1^2}{r_1^{11}} \right\} a_{12} \\ Z = Z' = \Xi' = H' = 0. \end{cases}$$

II. Hauptlage des trigonalen Polsystems.

Es ergibt sich ebenso:

$$(24) \quad \begin{cases} \Xi = 2 E \Sigma \left\{ 6 \frac{x_1^2}{r_1^7} - 28 \frac{x_1^4}{r_1^9} + 63 \frac{x_1^6 - 3 x_1^4 y_1^2}{r_1^{11}} \right\} a_{12} \\ H = E \Sigma \left\{ 6 \frac{x_1^2}{r_1^7} - 28 \frac{x_1^4}{r_1^9} + 63 \frac{x_1^6 - 3 x_1^4 y_1^2}{r_1^{11}} \right\} (a_{11} - a_{22}). \end{cases}$$

§. 5. Molecüle mit dihexagonalem Polsystem.

Die z Axe ist eine sechszählige Symmetrieaxe. Die Gleichungen 6 geben in Verbindung mit 3 und mit Rücksicht auf die in 11, 12 und 13 ausgesprochenen Symmetrieeigenschaften:

$$(25) \quad \begin{cases} \Xi = -24 H \cdot \Sigma \frac{x_1^4 y_1^2}{r_1^{15}} - x_1^2 y_1^4 \left(1 - 15 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{23} \\ \Xi' = 24 H \Sigma \frac{x_1^4 y_1^2}{r_1^{15}} - x_1^2 y_1^4 \left(1 - 15 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) l. \end{cases}$$

H ergibt sich durch Vertauschung von $-a_{23}$ mit a_{31} , H' und Z' durch Vertauschung von l mit m und $-2n$. Z ist gleich Null.

Beziehungen zwischen den Drehungen l , m , n und den Constanten a_{ik} der Deformation.¹⁾

Im triklinen System sind l , m , n lineare Functionen sämtlicher Deformationsconstanten.

Im monoklinen System finden, vorausgesetzt, dass die Symmetrieebene zur z Axe senkrecht steht, die Beziehungen statt:

$$(26) \quad \begin{cases} l = \lambda_1 a_{31} + \lambda_2 a_{32} \\ m = \mu_1 a_{31} + \mu_2 a_{32} \\ n = \nu_1 a_{11} + \nu_2 a_{22} + \nu_3 a_{33} + \nu_4 a_{12}. \end{cases}$$

Im rhombischen System wird:

$$(27) \quad l = \lambda a_{23}, \quad m = \mu a_{31}, \quad n = \nu a_{12}.$$

Im quadratischen und hexagonalen:

$$(28) \quad l = \kappa a_{23}, \quad m = -\kappa a_{31}, \quad n = 0.$$

Im regulären System ist:

$$l = m = n = 0.$$

1) Voigt, Theoretische Studien über die Elasticitätsverhältnisse der Krystalle. Abh. d. K. G. d. Wiss. z. Goettingen. 1887. p. 35—39.

§. 6. Die piëzoelectrischen Momente.

Die Componenten der ganzen Kraft, welche durch Deformation eines Krystalls in der Mitte eines Molecüls erzeugt wird, sind gegeben durch $\Xi + \Xi'$, $H + H'$, $Z + Z'$; die Componenten des inducirten electrischen Momentes erhalten wir durch Multiplication mit einer von der Natur des Krystalles abhängenden Constanten. Da aber in den für die Componenten der Kraft gegebenen Ausdrücken Factoren von analogem Charakter schon enthalten sind, so können wir jene Constanten gleich Eins, die inducirten electrischen Momente unmittelbar gleich $\Xi + \Xi'$, $H + H'$, $Z + Z'$ setzen. In den einzelnen Krystallsystemen und ihren Symmetriegruppen ergeben sich dann für die Componenten a , b , c des piëzoelectrischen Momentes die folgenden Formeln.

I. Triclines System.

1. Hemiëdrische Gruppe.

Die Gleichungen 16 geben.

$$\begin{aligned} a &= \epsilon_{11} a_{11} + \epsilon_{12} a_{22} + \epsilon_{13} a_{33} + 2 \epsilon_{14} a_{23} + 2 \epsilon_{15} a_{31} + 2 \epsilon_{16} a_{12} \\ b &= \epsilon_{21} a_{11} + \epsilon_{22} a_{22} + \epsilon_{23} a_{33} + 2 \epsilon_{24} a_{23} + 2 \epsilon_{25} a_{31} + 2 \epsilon_{26} a_{12} \\ c &= \epsilon_{31} a_{11} + \epsilon_{32} a_{22} + \epsilon_{33} a_{33} + 2 \epsilon_{34} a_{23} + 2 \epsilon_{35} a_{31} + 2 \epsilon_{36} a_{12}. \end{aligned}$$

Die Coëfficienten ϵ drücken sich durch die Molecularsummen der Gleichungen 16 und die Coëfficienten der für l , m , n bestehenden linearen Relationen aus.

II. Monoclines System.

2. Hemimorphe Gruppe.

Die zu benützenden Gleichungen sind 17 und 26. Setzen wir:

$$\begin{aligned} 2 \epsilon_{14} &= \Gamma \Sigma 3 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(1 - 10 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) - 3 \lambda_2 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} - \frac{\mu_2}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) \\ 2 \epsilon_{15} &= \Gamma \Sigma 3 \left(\frac{x_1^2 y_1}{r_1^5} - 10 \frac{x_1^2 x_1^2}{r_1^7} \right) - 3 \lambda_1 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} - \frac{\mu_1}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) \\ 2 \epsilon_{24} &= \Gamma \Sigma 3 \left(\frac{y_1^2 + x_1^2}{r_1^5} - 10 \frac{y_1^2 x_1^2}{r_1^7} \right) + 3 \mu_2 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} + \frac{\lambda_2}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{y_1^2}{r_1^2} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 2 \varepsilon_{25} &= \Gamma \Sigma 3 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(1 - 10 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) + 3 \mu_1 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} + \frac{\lambda_1}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{y_1^2}{r_1^2}\right) \\
 \varepsilon_{31} &= 3 \Gamma \Sigma \frac{x_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right), \varepsilon_{32} = 3 \Gamma \Sigma \frac{y_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) \\
 \varepsilon_{33} &= 3 \Gamma \Sigma \frac{x_1^2}{r_1^5} \left(3 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right), 2 \varepsilon_{36} = 6 \Gamma \Sigma \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right)
 \end{aligned}$$

so wird:

$$\begin{aligned}
 a &= 2 \varepsilon_{14} a_{23} + 2 \varepsilon_{15} a_{31}, \quad b = 2 \varepsilon_{24} a_{23} + 2 \varepsilon_{25} a_{31} \\
 c &= \varepsilon_{31} a_{11} + \varepsilon_{32} a_{22} + \varepsilon_{33} a_{33} + 2 \varepsilon_{36} a_{12}
 \end{aligned}$$

3. Hemiëdrische Gruppe.

Wir setzen:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{11} &= 3 \mathcal{A} \Sigma \frac{x_1^2}{r_1^5} \left(3 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) + \nu_1 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \\
 \varepsilon_{12} &= 3 \mathcal{A} \Sigma \frac{y_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) + \nu_2 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \\
 \varepsilon_{13} &= 3 \mathcal{A} \Sigma \frac{x_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) + \nu_3 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \\
 2 \varepsilon_{16} &= 3 \mathcal{A} \Sigma 2 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(2 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) + \nu_4 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \\
 \varepsilon_{21} &= \mathcal{A} \Sigma 3 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) - \frac{\nu_1}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{y_1^2}{r_1^2}\right) \\
 \varepsilon_{22} &= \mathcal{A} \Sigma 3 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{y_1^2}{r_1^2}\right) - \frac{\nu_2}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{y_1^2}{r_1^2}\right) \\
 \varepsilon_{23} &= - \mathcal{A} \Sigma 15 \frac{x_1 y_1 x_1^2}{r_1^7} + \frac{\nu_3}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{y_1^2}{r_1^2}\right) \\
 2 \varepsilon_{26} &= \mathcal{A} \Sigma 3 \left(\frac{x_1^2 + y_1^2}{r_1^5} - 10 \frac{x_1^2 y_1^2}{r_1^7}\right) - \frac{\nu_4}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{y_1^2}{r_1^2}\right) \\
 2 \varepsilon_{34} &= \mathcal{A} \Sigma 3 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(1 - 10 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) + \frac{\mu_2}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) \\
 2 \varepsilon_{35} &= \mathcal{A} \Sigma 3 \left(\frac{x_1^2 + x_1^2}{r_1^5} - 10 \frac{x_1^2 x_1^2}{r_1^7}\right) + \frac{\mu_1}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right)
 \end{aligned}$$

und erhalten:

$$\begin{aligned}
 a &= \varepsilon_{11} a_{11} + \varepsilon_{12} a_{22} + \varepsilon_{13} a_{33} + 2 \varepsilon_{16} a_{12} \\
 b &= \varepsilon_{21} a_{11} + \varepsilon_{22} a_{22} + \varepsilon_{23} a_{33} + 2 \varepsilon_{26} a_{22} \\
 c &= 2 \varepsilon_{34} a_{23} + 2 \varepsilon_{35} a_{31}
 \end{aligned}$$

III. Rhombisches System.

4. Hemimorphe Gruppe.

Einaxiges Polsystem mit dem Momente Γ ; Gleichungen (19) und (27). Wir setzen:

$$\begin{aligned} 2 \epsilon_{15} &= \Gamma \Sigma 3 \left(\frac{x_1^2 + z_1^2}{r_1^6} - 10 \frac{x_1^2 z_1^2}{r_1^7} \right) - \frac{\mu}{r_1^8} \left(1 - 3 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) \\ 2 \epsilon_{24} &= \Gamma \Sigma 3 \left(\frac{y_1^2 + z_1^2}{r_1^6} - 10 \frac{y_1^2 z_1^2}{r_1^7} \right) + \frac{\lambda}{r_1^8} \left(1 - 3 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) \\ 2 \epsilon_{31} &= 3 \Gamma \Sigma \frac{x_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right), \quad 2 \epsilon_{32} = 3 \Gamma \Sigma \frac{y_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) \\ \epsilon_{33} &= 3 \Gamma \Sigma \frac{z_1^2}{r_1^5} \left(3 - 5 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) \end{aligned}$$

und erhalten:

$$a = 2 \epsilon_{15} a_{51}, \quad b = 2 \epsilon_{24} a_{23}, \quad c = \epsilon_{31} a_{11} + \epsilon_{32} a_{22} + \epsilon_{33} a_{33}$$

5. Hemiëdrische Gruppe.

Tetraëdrisches Polsystem in der ersten Hauptlage. Wir setzen:

$$2 \epsilon_{14} = \Delta \Sigma \left\{ \begin{aligned} &6 \frac{y_1^2 + z_1^2}{r_1^7} - 7 \frac{y_1^4 + z_1^4}{r_1^9} - 126 \frac{x_1^2 y_1^2 z_1^2}{r_1^{11}} \\ &- 6 \lambda \frac{y_1^2 - z_1^2}{r_1^7} + 7 \lambda \frac{y_1^4 - z_1^4}{r_1^9} \end{aligned} \right\}$$

Die Werthe von $2 \epsilon_{25}$ und $2 \epsilon_{36}$ ergeben sich durch cyklische Vertauschung von x_1, y_1, z_1 und λ, μ, ν . Es ergibt sich:

$$a = 2 \epsilon_{14} a_{23}, \quad b = 2 \epsilon_{25} a_{31}, \quad c = 2 \epsilon_{36} a_{12}.$$

Bei dem quadratischen und ebenso nachher bei dem hexagonalen System reichen wir nicht aus mit den einfachen Polsystemen, deren Wirkungen in § 5 untersucht worden sind; bei gewissen Gruppen vermögen wir den Symmetriebedingungen nur durch Combination der einfachen Systeme zu entsprechen. Es ist daher zweckmässig, für die letzteren Symbole einzuführen; wir wählen dazu die in den Potentialen auftretenden Constanten und verstehen daher unter

Γ das einaxige Polsystem mit der Axe parallel der z -Axe

Δ_I das tetraëdrische Polsystem in der ersten Hauptlage

Δ_{II} das tetraëdrische Polsystem in der zweiten Hauptlage

Θ das ditetragonale Polsystem.

E_I das trigonale Polsystem in der ersten Hauptlage

E_{II} das trigonale Polsystem in der zweiten Hauptlage

H dihexagonale Polsystem.

IV. Quadratisches System.

6. Hemimorph-hemiëdrische Gruppe. Polsystem I .

Gleichungen (19) und (28). Wir setzen:

$$2\epsilon_{15} = \Gamma \sum 3 \left(\frac{x_1^2 + \kappa_1^2}{r_1^5} - 10 \frac{x_1^2 \kappa_1^2}{r_1^7} \right) + \kappa \left(1 - 3 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right)$$

$$\epsilon_{31} = 3 \Gamma \sum \frac{x_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{\kappa_1^2}{r_1^2} \right), \quad \epsilon_{33} = 3 \Gamma \sum \frac{\kappa_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right)$$

und erhalten:

$$a = 2\epsilon_{15} a_{31}, \quad b = 2\epsilon_{15} a_{23}, \quad c = \epsilon_{31} (a_{11} + a_{22}) + \epsilon_{33} a_{33}.$$

7. Sphenoidisch-Hemiëdrische Gruppe Polsystem A_1 .

Gleichungen (20) und (28). Wir haben:

$$2\epsilon_{14} = \Delta \sum 6 \frac{x_1^2 + \kappa_1^2}{r_1^7} - 7 \frac{x_1^4 + \kappa_1^4}{r_1^9} - 126 \frac{x_1^2 y_1^2 \kappa_1^2}{r_1^{11}} - \kappa \left(6 \frac{x_1^2 - \kappa_1^2}{r_1^7} - 7 \frac{x_1^4 - \kappa_1^4}{r_1^9} \right)$$

$$2\epsilon_{36} = 2 \Delta \sum 6 \frac{x_1^2}{r_1^7} - 7 \frac{x_1^4}{r_1^9} - 63 \frac{\kappa_1^2 y_1^2 \kappa_1^2}{r_1^{11}}$$

und

$$a = 2\epsilon_{14} a_{23}, \quad b = 2\epsilon_{14} a_{31}, \quad c = 2\epsilon_{36} a_{12}.$$

8. Trapezoëdrisch-hemiëdrische Gruppe. Polsystem Θ .

Gleichungen (22) und (28). Wir setzen:

$$2\epsilon'_{14} = \Theta \cdot \sum \frac{x_1^4 - 3x_1^2 y_1^2}{r_1^{11}} \left(1 - 11 \frac{\kappa_1^2}{r_1^2} \right) (1 - \kappa)$$

und erhalten:

$$a = 2\epsilon'_{14} a_{23}, \quad b = -2\epsilon'_{14} a_{31}, \quad c = 0.$$

9. Hemimorph-tetartoëdrische Gruppe. Polsysteme I und Θ .

$$a = 2\epsilon_{15} a_{31} + 2\epsilon'_{14} a_{23}, \quad b = 2\epsilon_{15} a_{23} - 2\epsilon'_{14} a_{31},$$

$$c = \epsilon_{31} (a_{11} + a_{22}) + \epsilon_{33} a_{33}.$$

10. Sphenoidisch-tetartoëdrische Gruppe. Polsysteme A_I und A_{II} .

Gleichungen (20), (21) und (28). Wir setzen:

$$2\epsilon'_{15} = \Delta \sum - \frac{x_1^2 + \kappa_1^2}{r_1^7} + 21 \frac{x_1^2 \kappa_1^2}{r_1^9} + \kappa \left(\frac{x_1^2 - \kappa_1^2}{r_1^7} + 7 \frac{x_1^2 \kappa_1^2}{r_1^9} \right)$$

$$+ \frac{7}{2} \frac{x_1^4 - x_1^2 y_1^2}{r_1^9} \left(1 - \kappa - 18 \frac{\kappa_1^2}{r_1^2} \right)$$

$$\epsilon'_{31} = \Delta \sum - \frac{x_1^2}{r_1^7} \left(1 - 7 \frac{\kappa_1^2}{r_1^2} \right) + \frac{7}{2} \cdot \frac{x_1^4 - x_1^2 y_1^2}{r_1^9} \left(1 - 9 \frac{\kappa_1^2}{r_1^2} \right)$$

und erhalten:

$$a = 2\varepsilon_{14} a_{23} + 2\varepsilon'_{15} a_{31}, \quad b = 2\varepsilon_{14} a_{31} - 2\varepsilon'_{15} a_{23}, \\ c = \varepsilon'_{31} (a_{11} - a_{22}) + 2\varepsilon_{36} a_{12}.$$

Die Werthe von ε_{14} und ε_{36} sind dieselben wie in der Gruppe 7.

V. Hexagonales System.

11. Hemimorph-hemiëdrische Gruppe. Polsystem I .

Die Gleichungen sind dieselben wie in Gruppe 6.

$$a = 2\varepsilon_{15} a_{31}, \quad b = 2\varepsilon_{15} a_{23}, \quad c = \varepsilon_{31} (a_{11} + a_{22}) + \varepsilon_{33} a_{33}.$$

12. Sphenoidisch-hemiëdrische Gruppe. Polsystem E_I .

Gleichungen (23). Wir setzen:

$$\varepsilon_{11} = E \Sigma - 6 \frac{x_1^2}{r_1^7} + 28 \frac{x_1^4}{r_1^9} - 63 \frac{x_1^6 - 3x_1^4 y_1^2}{r_1^{11}}$$

und erhalten:

$$a = \varepsilon_{11} (a_{11} - a_{22}), \quad b = -2\varepsilon_{11} a_{12}, \quad c = 0.$$

13. Trapezoëdrisch-hemiëdrische Gruppe. Polsystem H .

Gleichungen (25) und (28).

$$\varepsilon_{14} = -12H \Sigma \frac{x_1^4 y_1^2 - x_1^2 y_1^4}{r_1^{15}} \left(1 - \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) (1 - \kappa) \\ a = 2\varepsilon_{14} a_{23}, \quad b = -2\varepsilon_{14} a_{31}, \quad c = 0.$$

14. Zweite hemimorph-tetartoëdrische Gruppe. Polsysteme I und E_{II} .

Gleichungen (24).

$$-\varepsilon_{22} = E \Sigma 6 \frac{x_1^2}{r_1^7} - 28 \frac{x_1^4}{r_1^9} + 63 \frac{x_1^6 - 3x_1^4 y_1^2}{r_1^{11}} \\ a = 2\varepsilon_{15} a_{31} - 2\varepsilon_{22} a_{12}, \quad b = 2\varepsilon_{15} a_{23} - \varepsilon_{22} (a_{11} - a_{22}), \\ c = \varepsilon_{31} (a_{11} + a_{22}) + \varepsilon_{33} a_{33}.$$

Die Werthe von ε_{15} , ε_{31} und ε_{33} sind dieselben wie in Gruppe 6.

15. Sphenoidisch-tetartoëdrische Gruppe. Polsysteme E_I und E_{II} .

$$a = \varepsilon_{11} (a_{11} - a_{22}) - 2\varepsilon_{22} a_{12}, \quad b = 2\varepsilon_{11} a_{12} - \varepsilon_{22} (a_{11} - a_{22}).$$

Die Werthe von ε_{11} und ε_{22} sind dieselben wie bei den Gruppen 12 und 14.

16. Erste hemimorph-tetartoëdrische Gruppe. Polsysteme I und H .

Vereinigung der Formeln der 11. und 13. Gruppe:

$$a = 2\epsilon_{15} a_{31} + 2\epsilon_{14} a_{23}, \quad b = 2\epsilon_{15} a_{23} - 2\epsilon_{14} a_{31}, \\ c = \epsilon_{31} (a_{11} + a_{22}) + \epsilon_{33} a_{33}.$$

17. Trapezoëdrisch-tetartoëdrische Gruppe. Polsysteme E_I und H .

Verbindung der Formeln der Gruppe 12 und 13:

$$a = \epsilon_{11} (a_{11} - a_{22}) + 2\epsilon_{14} a_{23}, \quad b = -2\epsilon_{11} a_{12} - 2\epsilon_{14} a_{31}.$$

18. Ogdoëdrische Gruppe. Polsysteme I , E_I , E_{II} , H .

Addition der Formeln der Gruppen 15 und 16:

$$a = 2\epsilon_{15} a_{31} + \epsilon_{11} (a_{11} - a_{22}) - 2\epsilon_{22} a_{12} + 2\epsilon_{14} a_{23}, \\ b = 2\epsilon_{15} a_{23} - 2\epsilon_{11} a_{12} - \epsilon_{22} (a_{11} - a_{22}) - 2\epsilon_{14} a_{31}, \\ c = \epsilon_{31} (a_{11} + a_{22}) + \epsilon_{33} a_{33}.$$

VI. Reguläres System.

- 19 und 20. Tetraëdrisch-hemiëdrische Gruppe und tetartoëdrische Gruppe. Polsystem A_I .

$$2\epsilon_{14} = 2A \sum 6 \frac{x_1^2}{r_1^7} - 7 \frac{x_1^4}{r_1^9} - 63 \frac{x_1^2 y_1^2 z_1^2}{r_1^{11}} = 2\epsilon_{36}, \\ a = 2\epsilon_{14} a_{23}, \quad b = 2\epsilon_{14} a_{31}, \quad c = 2\epsilon_{14} a_{12}.$$

21. Plagiëdrisch-hemiëdrische Gruppe.

Wir entsprechen den Symmetrieverhältnissen, wenn wir das ditetragonale Polsystem in dreifacher Orientirung mit den Moleculen des Krystalls verbinden, so dass die vierzählige Symmetrieaxe der Reihe nach mit den Axen x , y , z zusammenfällt. Es ergibt sich, dass die electricischen Wirkungen bei dieser Combination sich wechselseitig zerstören, so dass keine piëzeoelectricischen Wirkungen auftreten können.

Setzt man in den im Vorhergehenden gegebenen Formeln

$$a_{11} = x_x, \quad a_{22} = y_y, \quad a_{33} = z_z, \quad 2a_{23} = y_z, \quad 2a_{31} = z_x, \quad 2a_{12} = x_y,$$

so werden sie mit den von Voigt entwickelten identisch.

Wir haben die ganze Mannigfaltigkeit der den verschiedenen Gruppen entsprechenden Formeln aus der Annahme von nur fünf verschiedenen Systemen electricischer Pole entwickelt. Diese Polsysteme sind aber nur die einfachsten,

welche man zu diesem Zwecke construiren kann. Es liegt zum Beispiel nahe, zu fragen, was sich ergibt, wenn man das ditetragonale und dihexagonale Polsystem so benützt, dass die Ebenen $\xi\zeta$ und $\eta\zeta$ je zwei gegenüberliegende Polpaare enthalten. Die Formeln, zu denen man geführt wird, sind dieselben, welche sich schon bei der Benutzung eines einaxigen Polsystems ergeben. Auch von der Annahme, dass die zwischen zwei Polen wirkende Kraft dem Quadrate ihrer Entfernung umgekehrt proportional sei, sind die Resultate im Wesentlichen unabhängig.

Göttingen, Januar 1893.