3. *Beiträge zur molecularen Theorie der Piëzo-electricität; von W. Voigt.*

(Sonderabdruck aus Nr. 16 der Nachrichten der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften und der Georg-Augusts-Universität zu Göttingen vom Jahre 1893.)

Hr. E. Riecke¹⁾ hat unlängst unter Benutzung und Erweiterung einer zuerst von W. Thomson ausgesprochenen Vorstellung eine moleculare Theorie der Erscheinungen der Piëzo- und Pyroelectricität gegeben, welche diese Vorgänge im wesentlichen auf die einfacheren der dielectrischen Polarisation zurückführt. Die Molecüle der Krystalle werden als dielectrisch polarisirbar und von einem fest mit jedem einzelnen verbundenen System electrischer Pole umgeben gedacht, deren Anordnung den Symmetrieverhältnissen der Krystallform entspricht. Diese Polsysteme ergeben unter Umständen schon im undeformirten Zustande des Krystalles innerhalb der Molecüle eine electromotorische Kraft, die eine Polarisation bewirken muss; aber deren Wirkung wird für äussere Punkte durch eine auf der Oberfläche des Krystalles inducirte Belegung compensirt. Bei der Deformation ändert sich diese Kraft, und die durch ihre Aenderung bewirkte Aenderung des inducirten Momentes ist der Gegenstand der Beobachtung, also auch der Theorie.

I. Ich möchte mir erlauben, im Folgenden zunächst zu den Entwicklungen meines verehrten Freundes einige Erweiterungen zu geben, die mir im Interesse der Einfachheit und Allgemeinheit seiner Theorie wünschenswerth erscheinen. Sie beziehen sich in erster Linie auf folgenden Punkt.

Hr. Riecke geht für die Berechnung der electromotorischen Kräfte von der Annahme ganz bestimmter einfachster Polsysteme aus; er zeigt, dass man durch die Combination

1) E. Riecke, Moleculartheorie der piëzo- und pyroelectricischen Erscheinungen. Abh. der Königl. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen. 38. 1892; Wied. Ann. 49. p. 559. 1893.

von nur fünf Typen derselben electromotorische Kräfte erhalten kann, welche die sämtlichen Gesetze der electricischen Momente liefern, die ich früher nach blossen Symmetriebetrachtungen als die allgemeinsten möglichen gefunden habe.¹⁾ Aber so interessant und anschaulich dieses Resultat ist, so hat die Bevorzugung gewisser Polsysteme unter der unendlichen Zahl der nach den Symmetrieverhältnissen möglichen etwas Willkürliches, um so mehr, wenn man in Betracht zieht, dass mehrere von ihnen eine wesentlich *höhere* Symmetrie besitzen, als die Krystallform, der sie entsprechen sollen; hier liegt erst in der Uebereinstimmung der Endformeln mit meinen allgemeinsten Ansätzen die Begründung der Berechtigung zu ihrer Benutzung. Ein Beispiel liefern die hemimorph-hemiëdrischen Gruppen des monoklinen, rhombischen, tetragonalen und hexagonalen Systems, welche durch zwei-, vier- und sechszählige Symmetrieachsen charakterisirt sind, während das benutzte Polsystem — ein electricischer Doppelpunkt, dessen Axe in die Symmetrieaxe fällt — eine unendlichzählige Axe besitzt.

Da man aber rationeller Weise die Molecüle als unter der Wechselwirkung ihrer Polsysteme im Gleichgewicht befindlich ansehen muss, so ist nicht recht verständlich, wie aus Polsystemen mit höherer Symmetrie Krystallindividuen von niedrigerer und zwar mehrere von ganz verschiedener Symmetrie entstehen können.

Ueberhaupt scheint es mir praktischer, das Hauptgewicht nicht auf die Symmetrieverhältnisse der die Molecüle umgebenden *Polsysteme*, sondern auf diejenigen des *Potentiales ihrer Wirkung* zu legen; denn streng genommen gibt nur über *diese* die Krystallform einen Aufschluss, und es liegen Fälle vor, wo das Potential eine höhere Symmetrie besitzt, als das Polsystem, von dem es herrührt, wo also die Benutzung jenes Polsystems eine unnöthige Specialisirung des Problems enthält.

Hiernach schien es mir wünschenswerth, von der Einführung bestimmter Polsysteme ganz abzusehen und ebenso, wie ich es bei Entwicklung meiner allgemeinen molecularen

1) W. Voigt, Allgemeine Theorie der piëzo- und pyroelectricischen Erscheinungen an Krystallen. Abh. der Königl. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen. 36. 1890.

Elasticitätstheorie ¹⁾ gethan habe, nur mit den durch die Krystallform vorgeschriebenen Symmetrieeigenschaften ihres Potentials zu rechnen. Man wird sehen, dass hierdurch auch ein grosser Aufwand an Rechnung erspart wird, und sonach durch die vorgeschlagene Abänderung zugleich die Allgemeinheit und die Einfachheit der Riecke'schen Theorie gewinnt.

Ausser diesen Punkt betreffen die von mir gegebenen Erweiterungen gewisse nothwendige Folgerungen aus den gemachten Voraussetzungen, welche Hr. Riecke nicht gezogen hat, und welche für die Vollständigkeit der Theorie nothwendig sind. Sie sind unten in den Formeln (6) und (17) enthalten.

Für die Componenten Ξ' , H' , Z' der electromotorischen Kräfte, welche durch die *Translation* der Molecüle erzeugt werden, erhält Hr. Riecke folgende noch ganz allgemeine Werthe:

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Xi' = a_{11} A_{11} + a_{22} B_{21} + a_{33} C_{31} + a_{23} (C_{12} + B_{13}) \\ \quad + a_{31} (A_{13} + C_{11}) + a_{12} (B_{11} + A_{12}) \\ H' = a_{11} A_{12} + a_{22} B_{22} + a_{33} C_{23} + a_{23} (C_{22} + B_{23}) \\ \quad + a_{31} (A_{23} + C_{12}) + a_{12} (B_{12} + A_{22}) \\ Z' = a_{11} A_{13} + a_{22} B_{23} + a_{33} C_{33} + a_{23} (C_{32} + B_{33}) \\ \quad + a_{31} (A_{33} + C_{13}) + a_{12} (B_{13} + A_{32}). \end{array} \right.$$

Hierin sind

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

die Deformationsgrössen; die

$$A_{hk} = A_{kh}, \quad B_{hk} = B_{kh}, \quad C_{hk} = C_{kh}$$

bezeichnen für die Krystallsubstanz bei dem zu Grunde gelegten Coordinatensystem individuelle Constanten, welche durch das Potential P der Wirkung der Pole eines Molecüles auf einen electrischen Punkt $+1$ definirt sind.

Es ist nämlich

1) W. Voigt, Theoretische Studien über die Elasticitätsverhältnisse der Krystalle. Abh. der Königl. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen. 34. 1887.

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_{11} = \sum \frac{\partial^2 P}{\partial x_1^2} x_1, \quad A_{12} = \sum \frac{\partial^2 P}{\partial x_1 \partial y_1} x_1, \quad A_{13} = \sum \frac{\partial^2 P}{\partial x_1 \partial z_1} x_1, \dots \\ B_{11} = \sum \frac{\partial^2 P}{\partial x_1^2} y_1, \quad B_{12} = \sum \frac{\partial^2 P}{\partial x_1 \partial y_1} y_1, \quad B_{13} = \sum \frac{\partial^2 P}{\partial x_1 \partial z_1} y_1, \dots \\ C_{11} = \sum \frac{\partial^2 P}{\partial x_1^2} z_1, \quad C_{12} = \sum \frac{\partial^2 P}{\partial x_1 \partial y_1} z_1, \quad C_{13} = \sum \frac{\partial^2 P}{\partial x_1 \partial z_1} z_1, \dots \end{array} \right.$$

und dabei können — etwas abweichend von der ursprünglich durch Hrn. Riecke gegebenen Definition — die Summen erstreckt gedacht werden über die Wirkungen eines im Coordinatenanfang gegebenen Molecüls auf Massen + 1, die in den Mittelpunkten x_1, y_1, z_1 aller übrigen Molecüle angebracht sind.

Für die Componenten Ξ'', H'', Z'' der durch *Drehung* der Molecüle erzeugten electromotorischen Kräfte erhält Hr. Riecke ebenso allgemein:

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Xi'' = l(C_{12} - B_{13}) + m(A_{13} - C_{11} + C) + n(B_{11} - A_{12} - B), \\ H'' = l(C_{22} - B_{23} - C) + m(A_{23} - C_{12}) + n(B_{12} - A_{22} + A), \\ Z'' = l(C_{32} - B_{33} + B) + m(A_{33} - C_{13} - A) + n(B_{13} - A_{23}). \end{array} \right.$$

Hierin sind

$$l, m, n$$

die Drehungswinkel des Molecüles um die Coordinatenachsen, und es gilt

$$(5) \quad A = \sum \frac{\partial P}{\partial x_1}, \quad B = \sum \frac{\partial P}{\partial y_1}, \quad C = \sum \frac{\partial P}{\partial z_1};$$

diese Summen sind ebenso erstreckt, wie die früheren.

Meines Erachtens muss zu diesen zwei Gattungen von Componenten noch eine dritte gefügt werden, die Wirkung des im Coordinatenanfang befindlichen Molecüles auf seinen dielectrisch polarisirbaren Kern bei eintretender Rotation enthaltend; bezeichnen A_0, B_0, C_0 die mittleren Werthe der Componenten dieser electromotorischen Kraft im ursprünglichen Zustande, so muss gelten:

$$(6) \quad \Xi''' = mC_0 - nB_0, \quad H''' = -lC_0 + nA_0, \quad Z''' = lB_0 - mA_0.$$

Diese Antheile können je nach der Anordnung der Pole um den Kern ganz verschiedene Grössenordnung haben und selbst unmerklich sein; sie sondern sich indess schliesslich nicht von den im System (4) mit A, B, C multiplicirten Gliedern.

Die *gesamten* electromotorischen Kräfte sind gegeben durch

$$(7) \quad \begin{cases} \Xi = \Xi' + \Xi'' + \Xi''', \\ H = H' + H'' + H''', \\ Z = Z' + Z'' + Z'''. \end{cases}$$

Die Rotationscomponenten l , m , n sind lineare Functionen der Deformationsgrößen, und zwar setzen wir mit Hrn. Riecke

$$l = \lambda_1 a_{11} + \lambda_2 a_{22} + \lambda_3 a_{33} + \lambda_4 a_{23} + \lambda_5 a_{31} + \lambda_6 a_{12},$$

$$m = \mu_1 a_{11} + \mu_2 a_{22} + \mu_3 a_{33} + \mu_4 a_{23} + \mu_5 a_{31} + \mu_6 a_{12},$$

$$n = \nu_1 a_{11} + \nu_2 a_{22} + \nu_3 a_{33} + \nu_4 a_{23} + \nu_5 a_{31} + \nu_6 a_{12}.$$

Alle diese Formeln beziehen sich auf ein mit dem Volumenelement fest verbundenes, also mit ihm verschobenes und gedrehtes Coordinatensystem.

Um nun die Wirkung der verschiedenen Symmetrielemente auf die Summen A , B , C , A_{hk} , B_{hk} , C_{hk} zu studiren, ist zu bedenken, dass, wenn die Anordnung der Molecüle im Raume durch die Wechselwirkungen zwischen den Molecülen bestimmt ist, sie jedenfalls nicht von niedrigerer Symmetrie sein kann, als das Potential der Wechselwirkung selbst.

Hieraus ergibt sich der folgende Weg für die Ableitung der, gewissen Symmetrien entsprechenden, Relationen zwischen den A_{hk} , B_{hk} , C_{hk} .

Ist ein Coordinatensystem X' , Y' , Z' mit dem ursprünglichen gleichwerthig, so transformirt man jene Summen auf das neue System; man erhält sie dadurch als lineare Functionen neuer Ausdrücke

$$A'_{11} = \sum \frac{\partial^2 P}{\partial x'^2} x', \quad A'_{12} = \sum \frac{\partial^2 P}{\partial x' \partial y'} x', \quad . \quad . \quad .$$

.

Aus der Gleichwerthigkeit der Coordinatensysteme ergibt sich aber

$$A_{hk} = A'_{hk}, \quad B_{hk} = B'_{hk}, \quad C_{hk} = C'_{hk},$$

und somit ein System linearer Beziehungen zwischen den betrachteten Constanten.

Gleiches gilt für die A , B , C und A_0 , B_0 , C_0 .

Die Rechnung ist ausserordentlich einfach; ich beschränke mich demnach auf die Mittheilung der Resultate.

Ist die Z -Axe eine *zweizählige Symmetrieaxe*, so findet sich:

$$\begin{aligned} A_{11} = A_{12} = A_{22} = A_{33} = B_{11} = B_{12} = B_{22} = B_{33} = C_{13} = C_{23} \\ = A = B = A_0 = B_0 = 0, \\ \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda_6 = \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_6 = \nu_4 = \nu_5 = 0 \\ (9) \left\{ \begin{aligned} \Xi &= a_{23}[C_{12} + B_{13} + \lambda_4(C_{12} - B_{13}) + \mu_4(A_{13} - C_{11} + C + C_0)] \\ &\quad + a_{31}[A_{13} + C_{11} + \lambda_5(C_{12} - B_{13}) + \mu_5(A_{13} - C_{11} + C + C_0)], \\ H &= a_{23}[C_{22} + B_{23} + \lambda_4(C_{22} - B_{23} - C - C_0) + \mu_4(A_{23} - C_{12})] \\ &\quad + a_{31}[A_{23} + C_{12} + \lambda_5(C_{22} - B_{23} - C - C_0) + \mu_5(A_{23} - C_{12})], \\ Z &= a_{11}[A_{13} + \nu_1(B_{13} - A_{23})] + a_{22}[B_{23} + \nu_2(B_{13} - A_{23})] \\ &\quad + a_{33}[C_{33} + \nu_3(B_{13} - A_{23})] + a_{12}[B_{13} + A_{23} + \nu_6(B_{13} - A_{23})]. \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

Ist die Z -Axe eine *dreizählige Symmetrieaxe*, so gilt:

$$\begin{aligned} A_{11} + A_{22} = B_{11} + B_{22} = A_{12} - B_{11} = B_{12} - A_{22} = A_{23} + B_{13} \\ = A_{13} - B_{23} = 0, \\ A_{33} = B_{33} = C_{13} = C_{23} = C_{11} - C_{22} = C_{12} = A = B = A_0 = B_0 = 0, \\ \text{die } \lambda_h, \mu_h, \nu_h \text{ verschwinden mit Ausnahme von} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lambda_4 = \kappa, \mu_5 = -\kappa; \\ (10) \left\{ \begin{aligned} \Xi &= (a_{11} - a_{22})A_{11} + a_{23}[B_{13} - \kappa B_{13}] + a_{31}[A_{13} + C_{11} \\ &\quad - \kappa(A_{13} - C_{11} + C + C_0)] - 2a_{12}B_{22}, \\ H &= -(a_{11} - a_{22})B_{22} + a_{23}[A_{13} + C_{11} - \kappa(A_{13} - C_{11} + C \\ &\quad + C_0)] - a_{31}[B_{13} - \kappa B_{13}] - 2a_{12}A_{11}, \\ Z &= (a_{11} + a_{22})A_{13} + a_{33}C_{33}. \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

Ist die Z -Axe eine *vier- oder sechszählige Symmetrieaxe*, so kommt zu den vorigen Bedingungen noch hinzu

$$A_{11} = B_{22} = C_{11} = 0,$$

und es gilt demgemäss

$$(11) \left\{ \begin{aligned} \Xi &= a_{23}B_{13}(1 - \kappa) + a_{31}[A_{13}(1 - \kappa) - \kappa(C + C_0)], \\ H &= a_{23}[A_{13}(1 - \kappa) - \kappa(C + C_0)] - a_{31}B_{13}(1 - \kappa), \\ Z &= (a_{11} + a_{22})A_{13} + a_{33}C_{33}. \end{aligned} \right.$$

Ist die Z -Axe eine *zweizählige Drehspiegelaxe*¹⁾, so kommt zu den Bedingungen für die zweizählige Symmetrieaxe noch hinzu

$$C_{11} + C_{22} = A_{13} + B_{23} = A_{23} - B_{13} = C_{33} = C = C_0 = 0$$

¹⁾ Vgl. dazu p. 649, Anm. 1.

und die λ , μ , ν reduciren sich auf

$$\lambda_4 = \kappa, \mu_5 = -\kappa;$$

daher wird

$$(12) \begin{cases} \Xi = a_{23}[B_{13} + C_{12} - \kappa(B_{13} - C_{12})] + a_{31}[A_{13} + C_{11} - \kappa(A_{13} - C_{11})], \\ H = -a_{23}[A_{13} + C_{11} - \kappa(A_{13} - C_{11})] + a_{31}[B_{13} + C_{12} - \kappa(B_{13} - C_{12})], \\ Z = (a_{11} - a_{22})A_{13} + 2a_{12}B_{13}. \end{cases}$$

Liegt normal zur Z -Axe eine Symmetrieebene, so ist

$$A_{13} = A_{23} = B_{13} = B_{23} = C_{11} = C_{12} = C_{22} = C = C_0 = 0,$$

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda_6 = \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_6 = \nu_4 = \nu_5 = 0,$$

und es gilt demgemäss

$$(13) \begin{cases} \Xi = a_{11}[A_{11} + \nu_1(B_{11} - A_{12} - B - B_0)] + a_{22}[B_{12} \\ \quad + \nu_2(B_{11} - A_{12} - B - B_0)] + a_{33}[C_{13} + \nu_3(B_{11} - A_{12} - B \\ \quad - B_0)] + a_{12}[B_{11} + A_{12} + \nu_6(B_{11} - A_{12} - B - B_0)], \\ H = a_{11}[A_{12} + \nu_1(B_{12} - A_{22} + A + A_0)] + a_{22}[B_{22} \\ \quad + \nu_2(B_{12} - A_{22} + A + A_0)] + a_{33}[C_{23} + \nu_3(B_{12} - A_{22} \\ \quad + A + A_0)] + a_{12}[B_{12} + A_{22} + \nu_6(B_{12} - A_{22} + A + A_0)], \\ Z = a_{23}[C_{23} + B_{33} + \lambda_4(C_{23} - B_{33} + B + B_0) + \mu_4(A_{33} - C_{13} \\ \quad - A - A_0)] + a_{31}[A_{33} + C_{13} + \lambda_5(C_{23} - B_{33} + B + B_0) \\ \quad + \mu_5(A_{33} - C_{13} - A - A_0)]. \end{cases}$$

In allen diesen Systemen ist die Z -Axe als ausgezeichnete gewählt; man gewinnt die entsprechenden Formeln für die X - resp. Y -Axe aus ihnen leicht durch geeignete cyklische Vertauschungen.

Ist endlich ein Centrum der Symmetrie vorhanden, so sind alle

$$A_{hk} = B_{hk} = C_{hk} = 0,$$

ferner $A = B = C = A_0 = B_0 = C_0 = 0$, woraus auch

$$(14) \quad \Xi = H = Z = 0$$

folgt.

Um aus den electromotorischen Kräften die inducirten electrischen Momente a' , b' , c' der Volumeneinheit zu erhalten, betrachtet Hr. Riecke die Molecüle der Einfachheit halber als isotrope Kugeln, wodurch a' , b' , c' mit Ξ , H , Z proportional werden. Indess ist es wohl besser, um dem naheliegenden

Einwand zu entgehen, dass nach dieser Annahme die Krystalle sich im electrischen Felde isotrop verhalten müssten, den allgemeinsten Ansatz

$$(15) \quad \begin{cases} a' = k_{11} \Xi + k_{12} H + k_{13} Z, \\ b' = k_{21} \Xi + k_{22} H + k_{23} Z, \\ c' = k_{31} \Xi + k_{32} H + k_{33} Z, \end{cases}$$

zu machen, und die Constanten $k_{hk} = k_{kh}$ nach den Symmetrieverhältnissen zu specialisiren.

Allerdings bleibt da ein gewisser Zweifel, ob man hierbei den Zustand vor der Deformation als maassgebend ansehen kann, da sich ja die Molecüle im allgemeinen infolge der Deformation gegen das Coordinatensystem drehen. Derselbe erledigt sich aber, wenn man, wie gewöhnlich, die Deformationen und demgemäss auch die Rotationen als unendlich klein erster Ordnung betrachtet; man erkennt dann leicht, dass die Berücksichtigung jener Rotationen bei der Berechnung der a' , b' , c' nur Glieder zweiter Ordnung liefern würde, also unterbleiben darf.

Ist die Z -Axe zweizählige Symmetrieaxe, so folgt

$$(16) \quad \begin{cases} k_{13} = k_{23} = 0, & \text{also } a' = k_{11} \Xi + k_{12} H, \\ b' = k_{21} \Xi + k_{22} H, & c' = k_{33} Z; \end{cases}$$

ist sie eine drei-, vier- oder sechszählige Symmetrieaxe oder eine zwei- oder dreizählige Drehspiegelaxe, so gilt ausserdem

$$(16') \quad k_{11} = k_{22}, \quad k_{12} = 0; \quad \text{also } a' = k_{11} \Xi, \quad b' = k_{11} H, \quad c' = k_{33} Z;$$

liegt normal zur Z -Axe eine Symmetrieebene, so ist nur

$$(16'') \quad \begin{cases} k_{13} = k_{23} = 0, & \text{also } a' = k_{11} \Xi + k_{12} H, \\ b' = k_{21} \Xi + k_{22} H, & c' = k_{33} Z. \end{cases}$$

Diese Formeln sind mit den obigen Werthen für Ξ , H , Z zu verbinden, um die nach den Symmetrieverhältnissen vereinfachten Werthe der *inducirten* electrischen Momente zu erhalten.

Aber diese inducirten Momente sind noch nicht die ganzen überhaupt erregten und zur Wahrnehmung gelangenden. Denn in allen den Fällen, wo die um das Molecül gruppirten Polsysteme ein von Null verschiedenes Gesamtmoment besitzen, geben sie sowohl bei der Deformation des Volumenelementes,

als bei der Drehung der Molecüle gegen jenes ganz ohne Induction eine Veränderung der Momente der Volumeneinheit des Krystalles.

Werden die Componenten des ursprünglichen Momentes der Volumeneinheit mit a_0, b_0, c_0 , die durch Deformation des Volumelementes, resp. durch Drehung der Molecüle, bewirkten Zuwachse mit a'', b'', c'' resp. a''', b''', c''' bezeichnet und bedeuten l, m, n , wie früher, die Drehungscomponenten der Molecüle, so gilt:

$$(17) \quad \begin{cases} a'' = -a_0(a_{11} + a_{22} + a_{33}), \\ b'' = -b_0(a_{11} + a_{22} + a_{33}), \\ c'' = -c_0(a_{11} + a_{22} + a_{33}), \\ a''' = m c_0 - n b_0, \\ b''' = n a_0 - l c_0, \\ c''' = l b_0 - m a_0. \end{cases}$$

Bei den ersten drei Formeln ist benutzt, dass die Deformation mit einer Vergrößerung der Volumeneinheit um $a_{11} + a_{22} + a_{33}$ verbunden ist.

Die Momente a_0, b_0, c_0 specialisiren sich für die verschiedenen Krystallgruppen wie die electromotorischen Kräfte A_0, B_0, C_0 .

Die gesammten erregten Momente der Volumeneinheit a, b, c folgen aus den obigen Werthen gemäss:

$$(18) \quad a = a' + a'' + a''', \quad b = b' + b'' + b''', \quad c = c' + c'' + c'''.$$

Durch blosse Symmetriebetrachtungen habe ich dagegen¹⁾ aus dem allgemeinen Ansatz:

$$(19) \quad \begin{cases} a = \epsilon_{11} a_{11} + \epsilon_{12} a_{22} + \epsilon_{13} a_{33} + 2\epsilon_{14} a_{23} + 2\epsilon_{15} a_{31} + 2\epsilon_{16} a_{12}, \\ b = \epsilon_{21} a_{11} + \epsilon_{22} a_{22} + \epsilon_{23} a_{33} + 2\epsilon_{24} a_{23} + 2\epsilon_{25} a_{31} + 2\epsilon_{26} a_{12}, \\ c = \epsilon_{31} a_{11} + \epsilon_{32} a_{22} + \epsilon_{33} a_{33} + 2\epsilon_{34} a_{23} + 2\epsilon_{35} a_{31} + 2\epsilon_{36} a_{12}, \end{cases}$$

folgende Resultate erhalten.

Ist die Z -Axe zweizählige Symmetrieaxe, so gilt:

$$(20) \quad \begin{cases} a = 2\epsilon_{14} a_{23} + 2\epsilon_{15} a_{31}, & b = 2\epsilon_{24} a_{23} + 2\epsilon_{25} a_{31}, \\ c = \epsilon_{31} a_{11} + \epsilon_{32} a_{22} + \epsilon_{33} a_{33} + 2\epsilon_{36} a_{12}; \end{cases}$$

ist die Z -Axe dreizählige Symmetrieaxe, so gilt:

1) W. Voigt, Allgemeine Theorie etc. p. 11 u. f.

$$(21) \quad \begin{cases} a = \epsilon_{11}(a_{11} - a_{22}) + 2\epsilon_{14}a_{23} + 2\epsilon_{15}a_{31} - 2\epsilon_{22}a_{12}, \\ b = -\epsilon_{22}(a_{11} - a_{22}) + 2\epsilon_{15}a_{23} - 2\epsilon_{14}a_{31} - 2\epsilon_{11}a_{12}, \\ c = \epsilon_{31}(a_{11} + a_{22}) + \epsilon_{33}a_{33}; \end{cases}$$

ist die *Z-Axe vier- oder sechszählige Symmetrieaxe*, so ist:

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

ist die *Z-Axe zweizählige Drehspiegelaxe*, so gilt:

$$(23) \quad \begin{cases} a = 2\epsilon_{14}a_{23} + 2\epsilon_{15}a_{31}, & b = -2\epsilon_{15}a_{23} + 2\epsilon_{14}a_{31}, \\ c = \epsilon_{31}(a_{11} - a_{22}) + 2\epsilon_{36}a_{12}; \end{cases}$$

steht normal zur *Z-Axe eine Symmetrieebene*, so gilt:

$$(24) \quad \begin{cases} a = \epsilon_{11}a_{11} + \epsilon_{12}a_{22} + \epsilon_{13}a_{33} + 2\epsilon_{16}a_{12}, \\ b = \epsilon_{21}a_{11} + \epsilon_{22}a_{22} + \epsilon_{23}a_{33} + 2\epsilon_{26}a_{12}, \\ c = 2\epsilon_{34}a_{32} + 2\epsilon_{35}a_{31}; \end{cases}$$

existirt endlich ein *Symmetriecentrum*, so ist:

$$a = b = c = 0.$$

Vergleicht man diese Formeln mit den Resultaten der obigen Entwicklungen, wobei man passend die Theile a' und $(a'' + a''')$, b' und $(b'' + b''')$, c' und $(c'' + c''')$ gesondert betrachtet¹⁾, so findet man vollständige Uebereinstimmung, und hierdurch ist gezeigt, dass auch bei denkbar allgemeinsten Annahme der mit den Moleculen verbundenen Polsysteme die Riecke'sche Betrachtungsweise dieselben Resultate liefert, wie der von mir gegebene allgemeine Ansatz. Jede der piezoelectrischen Constanten ϵ_{hk} ist durch das Potential P , die Constanten λ_h , μ_h , ν_h , von denen die Moleculardrehungen abhängen, und die dielectrischen Constanten k_{hk} ausgedrückt, und es ist nach den oben zusammengestellten Resultaten leicht, die Vereinfachungen anzugeben, die ihre Werthe infolge der vorhandenen Symmetrieelemente der Krystallform erleiden.

II. Durch den im Vorstehenden eingeschlagenen Weg ist zwar jede specielle Annahme über die Configuration des Polsystems, soweit es sich um Ableitung der Grundformeln der

1) Statt a' , b' , c' kann man auch die oben direct gegebenen Ξ , H , Z in Betracht ziehen, da der Bau der Werthe der ersteren, wie man leicht sieht, genau dem der letzteren gleich ist.

Piezoelectricität aus den Riecke'schen Grundhypothesen handelt, überflüssig geworden, aber die Aufsuchung von Polsystemen mit bestimmten Symmetrieverhältnissen hat doch soviel eigenes Interesse und vermag vielleicht gar noch einst in Verbindung mit den chemischen Constitutionsformeln Aufschlüsse über die Anordnung der Atome im Molecül der Krystalle zu geben, dass ich es nicht für überflüssig gehalten habe, dieser Frage näher zu treten. Doch habe ich sie aus den oben (p. 639) erörterten Gründen specieller auf die Aufsuchung von *Potentialen* zugespitzt, welche bestimmte Symmetrieeigenschaften besitzen; die Ansätze, welche ich für die Potentiale gebe, gestatten jederzeit sogleich die Construction zugehöriger Polsysteme.

Bezeichnet V das Potential eines Systems S irgendwie vertheilter electricischer Massen, so gibt bekanntlich

$$\lambda \frac{\partial V}{\partial l}$$

das Potential eines Systems S' , welches dadurch erhalten wird, dass man S parallel mit sich selbst aus seiner ursprünglichen Position um $\lambda/2$ in der Richtung $+l$ verschiebt und mit ihm dasjenige System combinirt, welches S , um $\lambda/2$ in der Richtung $-l$ verschoben und mit entgegengesetzten Ladungen versehen, liefert.

Behandelt man das neue System S' in ähnlicher Weise, so kann man aus V höhere Potentiale mannigfaltiger Art ableiten.

Um kurz zu reden, mag

$$\mu \frac{\partial^\mu V}{\partial l^\mu}$$

das Potential des in der Richtung l ver- μ -fachen Systems S heissen.

Ich betrachte ausschliesslich Punktsysteme, die aus einem einzelnen Pole durch Multiplication nach verschiedenen Richtungen erhalten werden. Ihr allgemeines Potential hat die Form:

$$(26) \quad P = \kappa \frac{\partial^\nu \left(\frac{1}{r} \right)}{\partial \alpha^\alpha \partial b^\beta \partial c^\gamma \dots},$$

wobei $\nu = \alpha + \beta + \gamma \dots$ ist. Wir nennen $\alpha, \beta, \gamma \dots$ den Grad der einzelnen, ν den Grad der gesammten Multiplication.

Diese Potentiale umfassen keineswegs alle überhaupt möglichen, wie denn in der That einige der von Hrn. Riecke benutzten nicht unter diese Form fallen; sie haben aber immerhin einen sehr allgemeinen Charakter und ausserdem den Vorzug, sich durch ein einziges Glied auszudrücken, welches ihre Symmetrie mit Leichtigkeit zu beurtheilen gestattet. Dasselbe gilt von den auf einen Einheitspunkt ausgeübten Componenten, wie auch von dem Potential und den Componenten der Wechselwirkung zwischen zwei gleichen Polsystemen.

Eine einfache Ueberlegung ergibt folgende Sätze.

Multiplicationsrichtungen von *geradem* Grade kann man *einzelu*, solche von *ungeradem* *paarweise* mit den entgegengesetzten vertauschen, ohne den Werth des Potentiales zu ändern; die letzteren einzeln umgekehrt, ändern nur das Vorzeichen des Potentiales, aber nicht seine Symmetrieeigenschaften.

Das Potential P hat ein Centrum der Symmetrie, wenn sein Gesamtgrad ν eine gerade Zahl ist.

Das Potential P hat eine Symmetrieebene E , wenn die Multiplicationsrichtungen zu jener Ebene symmetrisch liegen oder gelegt werden können und auch die Grade der einzelnen Multiplicationen dieser Symmetrie entsprechen.

Das Potential P hat eine n -zählige Symmetrieaxe A , wenn die Multiplicationsrichtungen zu je n von gleichem Grade auf einem Rotationskegel um A in gleichem Winkelabstande liegen. Multiplicationen parallel A stören diese Symmetrie nicht.

Ausserdem ist A eine zweizählige Symmetrieaxe auch dann, wenn in der Ebene normal zu A Multiplicationsrichtungen liegen, deren Gesamtgrad gerade ist; Multiplicationen nach der Richtung von A , sowie solche, die für sich A zu einer geradzähligen Symmetrieaxe machen, stören diese Symmetrie nicht.

Endlich ist D eine $2m$ -zählige Drehspiegelaxe¹⁾, wenn senkrecht zu D $2m$ gleiche um $\pi/2m$ gegeneinander geneigte Multiplicationsrichtungen von ungeradem Grade liegen und

1) Eine $2m$ -zählige Drehspiegelaxe besitzt eine Krystallform bekanntlich dann, wenn sie durch Drehung um $\pi/2m$ um jene Axe und durch Spiegelung in der zu ihr normalen Ebene mit sich selbst zur Deckung gelangt.

parallel D eine Multiplication von gleichfalls ungeradem Grade stattfindet. Multiplicationen, welche für sich D zu einer $4m$ -zähligen Symmetrieaxe machen, stören diese Symmetrie nicht.

Unter Benutzung dieser Sätze kann man leicht Potentiale bilden, welche verlangte Symmetrieelemente besitzen. Im Folgenden sind für die Symmetrieverhältnisse der 32 Krystallgruppen Potentiale zusammengestellt, welche, wie mir scheint, den *niedrigst möglichen* Gesamtgrad ν besitzen; es gibt, sie aufzufinden, keine systematische Methode, daher ist denkbar, dass in dem einen oder anderen Falle noch ein Multiplicationssystem niedrigeren Grades gebildet werden kann; im ganzen glaube ich, dass die gegebenen die gewünschte Eigenschaft wirklich besitzen.

Die Anordnung der Gruppen ist nach dem beachtenswerthen Schema von Hrn. Schönflies¹⁾ vorgenommen, welches die Gesetzmässigkeiten der einzelnen Systeme am schönsten hervortreten lässt; auch die Bezeichnung ist die von ihm vorgeschlagene. In Klammern sind die Zahlen beigegefügt, mit welchen Hr. Riecke l. c. die resp. Gruppen bezeichnet.

Neben dem Namen der Gruppe findet sich die symbolische Angabe der voneinander unabhängigen, für die Gruppe charakteristischen Symmetrieelemente.

C bezeichnet die Existenz eines Symmetriecentrums,

E_r diejenige einer Symmetrieebene normal zur Richtung r ;

A_p^q bedeutet, dass die Richtung p eine q -zählige Symmetrieaxe,

D_s^t dass die Richtung s eine t -zählige Drehspiegelaxe ist,

$A_x^n \sim A_y^n \sim A_z^n$ bezeichnet, dass die X -, Y -, Z -Axe gleichwerthige Symmetrieachsen sind.

Eine kleine Figur erläutert jedesmal die Vertheilung der Multiplicationsrichtungen auf einer Kugelfläche; Punkte mit beigesetzten Buchstaben markiren die einzelnen Richtungen, welche im Hinblick auf ihre Umkehrbarkeit stets so gelegt werden konnten, dass die ihnen entsprechenden Marken sämmtlich auf der sichtbaren vorderen Halbkugel liegen. Nach dem auf p. 648 Gesagten gehören zu demselben Potential unend-

1) A. Schönflies, Krystallssysteme und Krystallstructur. Leipzig 1891. p. 555.

lich viele, aber allerdings in einer gewissen Hinsicht verwandte Polsysteme. Denn die einzelnen Beträge der bei den Multiplicationen vorzunehmenden Verschiebungen λ kommen in dem Ausdruck (26) für das Potential P gar nicht vor, bleiben also ganz beliebig. Hieraus erhellt die Wahrheit der oben gemachten Bemerkung, dass unter Umständen das Potential eine viel höhere Symmetrie besitzt, als das entsprechende Polsystem, dem man durch Benutzung von lauter verschiedenen Längen λ viele von den Symmetrieelementen nehmen kann, welche das Potential charakterisiren. Um die Gesetzmässigkeit der Polsysteme am leichtesten zu übersehen, wird man bei ihrer Construction stets Längen λ , die gleichberechtigten Multiplicationsrichtungen entsprechen, auch gleich wählen; hierdurch erhält man dann das dem gegebenen Potential zugehörige System höchster Symmetrie.

Da jede Multiplication die Anzahl der vorhandenen Pole verdoppelt, so erkennt man, dass zu einem Potential ν -ten Grades ein System von $N = 2^\nu$ Polen gehört; aber diese oft sehr grosse Anzahl kann sich durch das Zusammenfallen verschiedener Pole erheblich reduciren.

Zwei Beispiele von allgemeinerem Interesse mögen dies belegen.

Eine specielle Art *sechszähliger Symmetrieaxen* erhält man, wenn man für P den sechsten Differentialquotienten von $1/r$ nach sechs Richtungen nimmt, welche in einer Ebene liegen und um 60° gegeneinander geneigt sind; dies gibt $\nu = 6$, $N = 64$. Das zugehörige Polsystem gibt für lauter gleiche λ folgendes Bild. Man zeichne zwei concentrische regelmässige Sechsecke mit parallelen Seiten, das äussere von doppelter linearer Grösse. Im Centrum bringe man die Masse $+6$, in den Ecken des kleineren Sechseckes je die Massen -2 , in den Ecken des grösseren je die Massen -1 , in seinen Seitenmitten je die Massen $+2$ an. Die Gesamtzahl aller Pole ist $= 19$.

Eine einfache Multiplication nach der Normalen auf der Ebene dieses Systems S liefert ein neues S' , das ein Beispiel gibt für den Fall, dass das Polsystem kein Moment besitzt, aber trotzdem eine electromotorische Kraft auf seinen Mittelpunkt ausübt.

Eine *sechszählige Drehspiegelaxe* besitzt ein Potential, das entsteht, wenn man $1/r$ erst nach sechs um 30° gegeneinander geneigten Richtungen einer Ebene und dann nach deren Normale je einmal differentiirt; hier ist $\nu = 7$, $N = 128$. Das entsprechende Polsystem liegt auf drei Paar concentrischen in zwei parallelen Ebenen liegenden Kreisen. Auf jedem Kreis liegen sechs Pole $+1$ und sechs Pole -1 abwechselnd im Abstand von 30° und zwar in jeder Ebene auf jedem Radius immer zwei gleichartige, hingegen auf parallelen Radien in beiden Ebenen verschiedene. Die Gesamtzahl der Pole (die hier, wie gesagt, alle *einfach* sind) beträgt 72.

Nach dem soeben Gesagten ist also die Gesamtzahl $N = 2^\nu$ der überhaupt bei gegebenem ν möglichen Pole keineswegs immer vorhanden.

I. Triklines System.

1. Holoëdrische Gruppe, C.

Das einfachste Potential enthält vier Multiplicationsrichtungen a, b, c, d vom ersten Grade, die keine solche relative Lage haben dürfen, dass eine Symmetrieaxe oder -ebene, resp. eine Drehspiegelaxe entsteht. Zwei von diesen Richtungen können zusammenfallen. Der niedrigste mit der Symmetrie verträgliche Grad des Potentials ist also $\nu = 4$, die kleinste Polzahl $N = 16$.

2. Hemiëdrische Gruppe (1), kein Symmetrieelement.

Drei Multiplicationsrichtungen a, b, c vom ersten Grade, die den obigen Bedingungen genügen müssen; $\nu = 3$, $N = 8$.

II. Monoklines System.

3. Holoëdrische Gruppe, CA_z^2 oder CE_z .

Zwei Multiplicationsrichtungen a und zwei b vom ersten Grade, die je in einer Ebene durch die Z -Axe symmetrisch zu dieser liegen; $\angle(a, z)$ muss dabei von $\angle(b, z)$ und der Winkel zwischen beiden Meridianebenen von 0 und $\pi/2$ verschieden sein; $\nu = 4$, $N = 16$.

4. *Hemiödrische Gruppe* (3), E_z .

Zwei zur Z -Axe symmetrische Multiplicationsrichtungen a und ausserdem eine normal zur Z -Axe liegende b vom ersten Grade. Der Winkel zwischen b und der Ebene durch beide a muss von 0 und $\pi/2$ verschieden sein; $\nu = 3$, $N = 8$.

5. *Hemimorphe Gruppe* (2), A_z^2 .

Zu den Multiplicationsrichtungen unter 3. tritt noch eine fünfte c vom ersten Grade parallel der Z -Axe; $\nu = 5$, $N = 32$.

III. *Rhombisches System.*

Holoödrische Gruppe; $CA_z^2 A_x^2$ oder $CA_z^2 E_x$.

Das einfachste Potential dieser Gruppe besitzt zwei in einer Hauptebene zu einer Coordinatenaxe symmetrisch liegende Multiplicationsrichtungen a vom ersten Grade; $\nu = 2$, $N = 4$.

Eine Erweiterung, die vielleicht naturgemäss erscheint, da jenes Potential einem ganz in einer Ebene liegenden Polsystem entspricht, erhält man, indem man noch zwei Multiplicationsrichtungen ersten Grades b in der ZX - und zwei c in der XY -Ebene hinzunimmt, die symmetrisch resp. zur Z - und Y -Axe liegen, aber andere Winkel einschliessen, als die a , sodass die drei Coordinatenaxen ungleichwerthig, aber von verwandtem Charakter sind; $\nu = 6$, $N = 64$.

7. *Hemiödrische Gruppe* (5), $A_z^2 A_x^2$.

Drei Multiplicationsrichtungen a, b, c parallel den Coordinatenaxen, von ungeradem, aber verschiedenem Grade. Die kleinsten Werthe für α, β, γ würden also 1, 3, 5, für ν daher 9, für N 512 sein; $\alpha = \beta = \gamma = 1$ würde die drei Axen gleichwerthig machen und ist also im rhombischen System nicht zulässig.

8. *Hemimorphe Gruppe* (4), $A_z^2 E_x$.

Eine Multiplicationsrichtung b in der Z -Axe, zwei dazu symmetrische a in der YZ - oder XZ -Ebene, alle vom ersten Grade; $\nu = 3$, $N = 8$. Erweiterung wie bei 6.

IV. Rhomboëdrisches System.

9. *Holoëdrische Gruppe*, $CA_z^3 A_x^2$ oder $CA_z^3 E_x$.

Drei Multiplicationsrichtungen a in drei um 120° gegeneinander geneigten Meridianebenen unter gleichen Winkeln gegen die Z -Axe, eine parallel der Z -Axe, alle vom ersten Grade; $\nu = 4$, $N = 16$.

10. *Enantiomorph-hemiëdrische Gruppe* (17),

$$A_z^3 A_x^2.$$

Zu den vorigen sind noch drei zu den resp. a und b normale Multiplicationsrichtungen c vom ersten Grade hinzuzunehmen; $\nu = 7$, $N = 128$.

11. *Hemimorph-hemiëdrische Gruppe* (14), $A_z^3 E_x$.

Das System 9 ohne die Multiplicationsrichtung b parallel der Hauptaxe; $\nu = 3$, $N = 8$.

12. *Paramorph-hemiëdrische Gruppe*, CA_z^3 .

Zwei Systeme a und b der vorigen Art, von verschiedenem Öffnungswinkel und gegeneinander um einen Winkel zwischen 0° und 60° gedreht; $\nu = 6$, $N = 64$.

13. *Tetartoëdrische Gruppe* (18), A_z^3 .

Zu dem vorigen System kommt noch eine Multiplicationsrichtung parallel der Z -Axe vom ersten Grade; $\nu = 7$, $N = 128$.

V. Tetragonales System.

14. *Holoëdrische Gruppe*, $CA_z^4 A_x^2$ oder $CA_z^4 E_x$.

Vier Multiplicationsrichtungen in den Hauptebenen, um gleiche Winkel gegen die Z -Axe geneigt, sämtlich vom ersten Grade; $\nu = 4$, $N = 16$.

15. *Enantiomorph-hemiëdrische Gruppe* (8), $A_z^4 A_x^2$.

Vier Multiplicationsrichtungen a ersten Grades, um 45° gegeneinander geneigt in der XY -Ebene, vier desgleichen b angeordnet wie in (14), eine c parallel der Z -Axe; $\nu = 9$, $N = 512$.

16. *Hemimorph-hemiëdrische Gruppe* (6), $A_z^4 E_x$.

Das System 14, ergänzt durch eine Multiplicationsrichtung ersten Grades parallel der Z -Axe; $\nu = 5$, $N = 32$.

17. *Paramorph-hemiëdrische Gruppe*, CA_z^4 .

Zwei Systeme der Art 14 mit verschiedenen Neigungswinkeln und um einen Winkel zwischen 0° und 45° gegeneinander gedreht; $\nu = 8$, $N = 256$.

18. *Tetartoëdrische Gruppe* (9), A_z^4 .

Das vorige System, nur ergänzt durch eine Multiplicationsrichtung c ersten Grades in der Z -Axe; $\nu = 9$, $N = 512$.

19. *Hemiëdrische Gruppe mit zweizähliger Drehspiegelaxe* (7), $D_z^2 A_x^2$.

Zwei Multiplicationsrichtungen a gleichen und zwar ungeraden Grades parallel X und Y , eine b mit davon verschiedenem ungeradem Grade parallel Z . Die kleinsten möglichen Grade sind $\alpha = 1$, $\beta = 3$, daher $\nu = 5$, $N = 32$.

20. *Tetartoëdrische Gruppe mit Drehspiegelaxe* (10), D_z^2 .

Das vorige System, ergänzt durch 14 in um einen Winkel zwischen 0° und 45° gedrehter Lage. β kann hier $= 1$ sein, also $\nu = 7$, $N = 128$.

VI. Hexagonales System.

21. *Holoëdrische Gruppe*, $CA_z^6 A_x^2$ oder $CA_z^6 E_x$.

Sechs Multiplicationsrichtungen a ersten Grades, die in einem Kreiskegel um die Z -Axe gleichmässig vertheilt sind; $\nu = 6$, $N = 64$.

22. *Enantiomorph-hemiëdrische Gruppe* (13), $A_z^6 A_x^2$.

Sechs Multiplicationsrichtungen a in der XY -Ebene, um 30° gegeneinander geneigt, sechs b angeordnet wie in 21, eine c parallel der Z -Axe, alle vom ersten Grade; $\nu = 13$, $N = 8192$.

23. *Hemimorph-hemiëdrische Gruppe* (11), $A_z^6 E_x$.

Das System 21, ergänzt durch eine Multiplication ersten Grades nach der Z -Axe; $\nu = 7$, $N = 128$.

24. *Paramorph-hemiëdrische Gruppe*, CA_z^6 .

Zwei Systeme der Gattung 21 von verschiedenem Oeffnungswinkel und um einen Winkel zwischen 0° und 30° gegeneinander gedreht; $\nu = 12$, $N = 4096$.

25. *Tetartoëdrische Gruppe* (16), A_z^6 .

Das vorige System durch eine Multiplication c ersten Grades nach der Z -Axe ergänzt; $\nu = 13$, $N = 8192$.

26. *Hemiëdrische Gruppe mit dreizähliger Symmetrieaxe* (12), $A_z^3 E_z A_x^2$.

Sechs Multiplicationsrichtungen a ersten Grades, wie in 21, und drei in der XY -Ebene um 120° gegeneinander geneigte und zu drei der ersteren normale b vom ersten Grade; $\nu = 9$, $N = 512$.

27. *Tetartoëdrische Gruppe mit dreizähliger Symmetrieaxe* (15), $A_z^3 E_z^4$.

Das vorige System, nur halbiren die b nicht die Winkel zwischen den Ebenen der a , dürfen aber auch nicht in diese Ebenen fallen; $\nu = 9$, $N = 512$.

VII. Reguläres System.

28. *Holoëdrische Gruppe*, $CA_x^4 A_y^4$.

Drei Multiplicationsrichtungen a zweiten Grades nach den Hauptaxen, $\nu = 6$, $N = 64$.

29. *Enantiomorph-hemiëdrische Gruppe* (21), $A_x^4 A_y^4$.

Neun Multiplicationsrichtungen ersten Grades, davon drei a in den Hauptaxen, die sechs übrigen b in den Hauptebenen um 45° dagegen geneigt und so angeordnet, dass die drei Hauptaxen gleichwerthig sind; $\nu = 9$, $N = 512$.

30. *Hemimorph-hemiëdrische Gruppe* (19), $D_x^3 D_y^3$.

Drei Multiplicationsrichtungen a ersten Grades in den Hauptaxen; $\nu = 3$, $N = 8$.

31. *Paramorph-hemiëdrische Gruppe* $C, A_x^2 \sim A_y^2 \sim A_z^2$.

Sechs Multiplicationsrichtungen a ersten Grades in der YZ -, ZX -, XY -Ebene symmetrisch zu einer darin befindlichen Hauptaxe gelegen unter einem zwischen 0° und 45° liegenden Neigungswinkel; $\nu = 6$, $N = 64$.

32. *Tetartoëdrische Gruppe* (20), $A_x^2 \sim A_y^2 \sim A_z^2$.

Combination des Systems 30 und 31; $\nu = 9$, $N = 592$.

Unter den vorstehenden 32 Potentialen und den entsprechenden Polsystemen findet man von den fünf Fundamentaltypen, welche Hr. Riecke benutzt, nur zwei. Sein

„einaxiges Polsystem“ kann nicht auftreten wegen dessen unendlichzähliger Symmetrieaxe, sein „ditragonales“ und sein „dihexagonales Polsystem“ sind durch die hier zum Grunde gelegte Operation der successiven Multiplication überhaupt nicht zu erhalten, sondern nur die ihnen nahe verwandten 15 und 22. Dagegen tritt sein „tetraëdrisches Polsystem“ in 30 ganz rein, sein „trigonales Polsystem“ in 11 allerdings etwas verallgemeinert auf.

Einen wichtigen principiellen Unterschied zwischen den Riecke'schen und den vorstehenden Polsystemen will ich nicht übergehen, weil er neben der der Krystallform genau entsprechenden Symmetrie am meisten in Betracht kommt. Während die Riecke'schen Systeme zu nicht geringem Theil ein von Null verschiedenes Moment zeigen, sind die Momente aller obigen gleich Null; denn es gilt der leicht erkennbare Satz, dass für jedes Polsystem, welches durch successive Multiplication aus einem Punkt gebildet ist, und dessen Grad gleich oder grösser als zwei ist, das Moment verschwindet. Hierdurch vereinfacht sich die Theorie erheblich, denn die oben mit a'' , a''' , b'' , b''' , c'' , c''' bezeichneten Theile von den erregten Momenten kommen in Wegfall.

Ich lege hierauf einigen Werth, weil jenen Gliedern gewisse Erscheinungen entsprechen würden, die in der Praxis noch nicht beobachtet sind.

III. Die gemeinsamen Beobachtungen über Piëzoelectricität hatten in mir gleichzeitig mit meinem Freund Riecke den Gedanken an eine moleculare Theorie dieser Erscheinungen erweckt. Andere Arbeiten drängten damals jenen Plan in den Hintergrund; die vorstehenden Untersuchungen haben mich aber zur Wiederaufnahme meiner ursprünglichen Gedanken geführt, und ich erlaube mir im Nachstehenden kurz noch eine andere Auffassungsweise des Phänomens der Piëzoelectricität mitzutheilen, die mir vor der Riecke'schen in mancher Hinsicht den Vorzug grösserer Einfachheit zu haben scheint.

Hr. Riecke stellt sich die Molecüle vor als dielectricisch polarisirbare Körper, um welche sich ein *unveränderliches* System von electrischen Polen gruppirt; ich betrachte dagegen die Molecüle als dielectricisch nicht polarisirbar, aber die in ihnen befindlichen, etwa an den einzelnen Atomen haftenden

Pole als *gegeneinander verschiebbar*. Die Erscheinungen im electrischen Felde, wie bei Einwirkung von Deformationen, sind dann nur Folge und Ausdruck von innermolecularen Umlagerungen. Dass solche in beiden Fällen eintreten müssen, ergibt sich von selbst, wenn man die electrisch geladenen Theile als unter ihrer Wechselwirkung und etwaigen äusseren electrischen Kräften im Gleichgewicht befindlich annimmt.

Allerdings scheint sich dieser Auffassung sogleich eine grosse Schwierigkeit entgegenzustellen, da ein Molecül, welches im natürlichen Zustande kein electrisches Moment besitzt, dergleichen auch bei einer *gleichförmigen* Deformation nicht erhält, und eines, welches ursprünglich ein Moment nach irgend einer Richtung hat, jenes durch dieselbe Ursache auch nur in sehr specieller Weise ändert.

Indessen würde die Annahme, dass bei gleichförmiger Dilatation des Volumenelementes — welche bekanntlich *stets* stattfindet — auch das einzelne Molecül sich *gleichförmig* dilatirt, eine ganz willkürlich specielle sein, die voraussetzen würde, dass das Molecül lauter gleichwerthig gelegene Atome enthält. Solche specielle Anordnung ist aber überhaupt nur bei ganz besonders einfacher Symmetrie (z. B. in Gruppe 30) möglich, und auch da keineswegs nothwendig; daher ist jene Schwierigkeit in Wirklichkeit wohl nur eine scheinbare.

Benutzt man das Beobachtungsergebniss, dass die piezoelectrischen Erregungen den ausgeübten Drucken anscheinend in weiten Grenzen proportional sind, so gelangt man dazu, dass auch die den einzelnen Molecülen ertheilten Momente diesen Grössen oder aber den Deformationen des Volumenelementes proportional sein müssen. Damit ist zugleich die Möglichkeit der Zerlegung der erregten Molecularmomente a , b , c in die Antheile, welche von der Drehung, von der gleichförmigen und von der ungleichförmigen Dilatation herrühren, geliefert.

Die ersten beiden Theile sind durch die Formeln (17) gegeben; sie werden aber ganz vernachlässigt werden können, wenn man die Vorstellung fasst, dass *in irgend einem Zustande* des Volumenelementes, z. B. unter dem Drucke und der Temperatur, bei welcher der Krystall sich bildete, die einzelnen Molecüle *kein* Moment besaßen. Die in II gegebene Zusammenstellung zeigt, dass man für jede Krystallgruppe Polsysteme

angeben kann, welche dieser Anforderung genügen. Dann sind die in einem anderen, für die Untersuchung als Ausgangs- (oder natürlicher) Zustand bezeichneten, die Momente a_0, b_0, c_0 von der Ordnung der Deformationsgrößen, welche das Volumenelement beim Uebergang in diesen Zustand erfahren hat, also unendlich klein erster Ordnung, und daher ihre Veränderung durch weitere Deformationen nur von zweiter Ordnung. Wir wollen dies der Einfachheit halber annehmen und bleiben damit gerade innerhalb jenes Systems von Annahmen, das ich meiner früheren Arbeit zu Grunde gelegt habe und dessen Konsequenzen bisher überall mit der Beobachtung im Einklang gefunden sind.

Die Ableitung der Grundformeln für die erregten Momente a, b, c des Molecüles kann dann in derselben Weise unter alleiniger Benutzung der Symmetrieverhältnisse geschehen, wie ich das früher für die Momente a, b, c der Volumeneinheit gezeigt habe; man kann aber auch an Stelle jener Rechnungen rein geometrische Betrachtungen setzen, welche vor jenen den Vorzug grösserer Anschaulichkeit besitzen. Dabei ist es dann vortheilhaft, wie vorher die *gesammten* a, b, c , so jetzt den allein in Betracht zu ziehenden Rest zu zerlegen, und zwar in je sechs Theile, welche den sechs Deformationsgrößen entsprechen, also die jeder einzelnen von ihnen entsprechende ganz specielle Deformation für sich zu betrachten. Ist die Symmetrie des Molecüles eine derartige, dass eine der Coordinatenachsen, z. B. die $+X$ -Axe, bei Umkehrung des Vorzeichens einer der Deformationsgrößen sich selbst gleichwerthig bleibt, so kann diese Deformation kein Moment parallel dieser Axe erregen. Durch solche und ähnliche Ueberlegungen gelangt man leicht zu den speciellen Werthen der a, b, c für jede Krystallgruppe und erhält aus ihnen die bezüglichen Momente der Volumeneinheit a, b, c durch Multiplication mit der Anzahl der darin befindlichen Molecüle.

Weitergehende specielle Resultate würde man nur durch Einführung specieller Polsysteme und durch Berechnung ihrer Wechselwirkungen erhalten können; aber solche Betrachtungen liegen ausserhalb des Rahmens dieser Mittheilung.

Göttingen, im August 1893.