

4 Anhang zur *Geschichte der Kristallographie und der kristallographischen Gruppen*

von Erhard Scholz⁶⁸

Anfänge

Der griechischen Naturphilosophie galt der Bergkristall (Quarz) als nach der “Art des Eises” gebildet. Das Wort “krystallos” (κρύσταλλος) bezeichnete eine besonders reine und klare Substanz. Nach Ansicht des ionischen Naturphilosophen *Anaximandros* (6. Jhd. v.C.) bestand auch das Himmelsgewölbe, das an seinen hellen Stellen (Fixsterne) das Licht von Sonne und Mond reflektierte, aus diesem Material [229, pp. 11, 163]. In der Spätantike setzte sich die Vorstellung durch, dass der Bergkristall in langanhaltender, starker Kälte durch dauerhafte Verfestigung aus Eis entstanden wäre [289, Vol. 37, pp. 9f.].

Man traf auch an anderer Stelle auf ähnlich wohlgeformte Mineralien wie den Bergkristall, etwa beim Diamant und anderen Edelsteinen, sowie beim Pyrit, der zu Beginn der Eisenzeit besondere Aufmerksamkeit auf sich zog. In seiner auf Elba und in Norditalien auftretenden Form diente er möglicherweise als Vorlage etruskischer und keltischer Stein- und Bronzedodekaeder. Durch die Vermittlung des Pythagoras könnte er sogar bei der Herausbildung des Begriffs der regulären Polyeder in der griechischen Mathematik eine Rolle gespielt haben [239] (vgl. Haupttext S. 8f.). Beim Studium der regulären Polyeder richtete sich das Interesse griechischer Philosophen-

⁶⁸Ein Entwurf für diese Anmerkungen wurde 1986/87 geschrieben. Wie die historischen Anmerkungen zu LA I/II sind auch diese äußerst knapp gehalten. Für die vorliegende Publikation wurden sie stilistisch bearbeitet und moderat erweitert. Literaturverweise wurden ergänzt und aktualisiert. Allgemein ist für den gesamten Abschnitt auf [332] zu verweisen.

Wissenschaftler vorwiegend auf deren mathematische Eigenschaften (Theaitetos, Euklid), wurde aber auch mit bemerkenswerten philosophisch-ontologischen Spekulationen verbunden. So sah etwa Plato die Eigenschaften der vier Elemente der griechischen Ontologie als ein Abbild der Geometrie und Kombinatorik der regulären Körper an (Tetraeder – Feuer, Oktaeder – Luft, Ikosaeder – Wasser, Hexaeder – Erde) (vgl. Haupttext S. 3ff.) [229, pp. 322ff.].

Die griechischen Vorstellungen blieben bis in die frühe Neuzeit unangefochten. Während des Mittelalters wurden sie von arabischen Naturwissenschaftlern, etwa *Ibn Sina* (980–1037 n.C.), um Beschreibungen verschiedenster Mineralien und eine empirische Einteilung in vier Klassen erweitert: Steine, schwefelige Stoffe, wasserlösliche Salze, schmelzbare Körper. Diese Einteilung wurde in die frühneuzeitliche europäische Mineralogie übernommen und bis in das 18. Jahrhundert beibehalten (etwa bei Werner, Romé de l'Isle, s.u.).

Frühe Neuzeit

Die in der frühen Neuzeit aufkommende Sichtweise der Natur als ein in der Sprache der Mathematik geschriebenes Buch – wie es etwa G. Galilei formulierte – das in der Wechselwirkung empirisch messender und abstrahierend theoretischer Forschung zu dechiffrieren sei, hatte auch in der Mineralogie erste Auswirkungen. So lenkten etwa *Georgius Agricola* (1494–1555) und *Gerolamo Cardano* (1501–1576) schon während des 16. Jahrhunderts die Aufmerksamkeit auf die regelmäßige hexagonale Formbildung des Bergkristalls. Der Nürnberger Künstler *Wenzel Jamitzer* (ca. 1507–1585) zeichnete und modellierte über 140 regelmäßig gebaute Körper durch eine intuitive Variation der Formen der regulären Körper [245, p. 25f.] (vgl. auch Haupttext S. 91).

Zu Beginn des 17. Jahrhunderts wagte *Johannes Kepler* (1571–1630) einen Versuch der Entzifferung der Baugesetze des Universums durch einen umfassenden gedanklichen Entwurf [213, 214] (siehe die ausführliche Diskussion im Haupttext S. 100ff.). Darin nahmen die platonischen Polyeder (“vollkommenste und reguläre räumliche Kongruenzen”), die archimedi-

schen halbbregulären Polyeder (“vollkommenste Kongruenzen niederen Grades”), zwei von Kepler neu gefundene “vollkommenste reguläre” Polyeder, das große und das kleine Sternpolyeder (Haupttext S. 259), sowie Rhombendodekaeder und Rhombentriakontaeder als “vollkommenste halbbreguläre räumliche Kongruenzen” eine wichtige Stellung ein (Haupttext S. 254). Regelmäßigkeit definierte Kepler im antiken Sinne durch einen lokalen Vergleich als Kongruenz (in unserem Sinne – Kepler verwendete das Wort “Kongruenz” ja anders) der räumlichen Ecken, der Seitenflächen und/oder der Kanten. Bei den halbbregulären Körpern ließ Kepler jeweils zwei Kongruenzklassen räumlicher Ecken zu, die auf zwei konzentrischen Sphären angeordnet waren.

In einer anderen Arbeit, *Strena seu de Nive Sexangula* [212?], diskutierte Kepler die in der Natur auftretenden Formbildungsprozesse unter dem Gesichtspunkt ihrer Regelmäßigkeit (Haupttext S. 296): “sechseckige” Schneeflocken, Bienenwaben, Blüten, Granatäpfel, die oktaedrische Form beim Diamant und die “sechseckige” beim Quarz (Bergkristall). In der Sprechweise der “sechseckigen” (bzw. bei Blumen “fünf-” oder “zehneckigen”) Form trat deutlich ein morphologisches (nichtoperatives) Symmetriekonzept hervor.

Kristallgestalten und Symmetrien bis Ende des 18. Jahrhunderts

Die Mineralogie sieht einen entscheidenden konstitutiven Einschnitt für ihre Wissenschaft in der 1669 von *Nils Stensen* (1638–1686) veröffentlichten Entdeckung der Winkelkonstanz zwischen den Seitenflächen des Bergkristalls, unabhängig von Größe und Ausbildung der Flächen am speziellen Kristall [245, p. 55f.], [162, p. 3f.]. Lediglich ein Jahr später wurde die Doppelbrechung des Lichtes am isländischen Kalkspat entdeckt. Um dafür eine Erklärung zu finden, stellte *Christiaan Huyghens* (1629–1695) in seinem *Traité de la lumière* [203] die Hypothese eines Aufbaus der bekannten regelmäßig geformten Stoffe (Eis, Quarz, Diamant, Kalkspat, Salz usw.) aus aneinanderliegenden ellipsoidförmigen kleinsten Teilen auf. Aus dieser Annahme konnte er die drei bis dahin an diesen Stoffen beobachteten Phänomene erklären, die regelmäßige Formbildung, die verschiedene Spaltbarkeit in unterschiedliche Richtungen und die Doppelbrechung (beim Kalkspat).

Zu Beginn des 18. Jahrhunderts wurde die Bezeichnung “Crystal” schließlich auf die gesamte Klasse der regelmäßig geformten Mineralien übertragen [76]. Mit mikroskopischer Beobachtung, graphischer Darstellung und phänomenologischer Gestaltklassifikation bildete sich so die Kristallographie zu einer eigenen Teildisziplin der beschreibenden Naturwissenschaften (“Naturgeschichte”) heraus [245, pp. 73ff.].

Während des 18. Jahrhunderts gewann die Kristallographie an empirischer Breite und methodischer Präzision. Im deutschsprachigen Raum ragte *Abraham Gottlob Werner* (1750–1817) hervor, der die Terminologie zur Beschreibung der Kristallformen verschärfte [371], umfangreiche Studien zum Vorkommen und der Verwendung der Mineralien anstellte und die Geologie durch seine Hypothese der Gebirgsbildung durch Ablagerung in vorge-schichtlichen Meeren (“Neptunismus”) bereicherte. Er teilte die einfachen Mineralien noch ganz ähnlich wie die arabische Wissenschaft in Steine, Salze, brennbare Stoffe und Metalle ein. Bezüglich der Formbildung ging er von fünf Grundgestalten aus (Dodekaeder, Würfel, Säule, Doppel-/ Pyramide und die sogenannte “Tafel”) und studierte die durch Kanten- bzw. Eckenabstumpfung möglichen Formübergänge, wie zum Beispiel den Übergang vom Würfel zum (nicht ganz regelmäßigen) Dodekaeder und zum Ikosaeder [245, Tafel III]. Eine weitergehende mathematische Theoriebildung findet man bei ihm nicht.

Etwa zeitgleich arbeitete in Frankreich *Jean Baptiste Louis Romé de l’Isle* (1736–1790), beeinflusst von Linnés Klassifikation der Naturgeschichte, an einer Beschreibung und Einteilung der Mineralien. 1783 gab er einen Katalog der Formen von über 500 Kristallen heraus – ein vorher nicht annähernd erreichter Umfang. Die Formen leitete er ähnlich wie Werner aus sechs Grundgestalten durch Kanten- und Eckenabstumpfungen ab (Tetraeder, Würfel, Oktaeder, rhombische Säule, rhombisches Oktaeder, hexagonale Dipyramide). Dabei ordnete er unter anderem auch das reguläre Dodekaeder und das Keplersche Triakontaeder der Gruppe des Würfels und seiner Modifikation zu [307, t.4, Tafel II] Dem kann man entnehmen, dass Romé de l’Isles Einteilung nicht primär nach Symmetriegesichtspunkten vorging. Sie war eher ein Resultat der von ihm gewählten Regeln zur Erzeugung der Kri-

stallformen; der Symmetrieaspekt spielte lediglich indirekt und bestenfalls implizit eine unterstützende Rolle.

Die von ihm in Auftrag gegebene Nachbildung der Kristallformen setzte eine genaue Kenntnis der auftretenden Winkel voraus und motivierte zur Erfindung und Einführung des *Kontaktgoniometers* als (mechanisches) Winkelmessgerät der Kristallographie. Die damit ermöglichte präzisere Winkelmessung an Kristallen führte zur Entdeckung der Winkelkonstanz als allgemeinem Gesetz kristalliner Formbildung [245, p. 124f.]. Noch waren die Messungen oder deren Auswertung allerdings nicht genau genug, um das reguläre Dodekaeder und Ikosaeder aus dem Bereich der zulässigen Kristallformen auszuschließen. Romé de l'Isle glaubte, sie unter den Formen des Elba-Pyrits finden zu können wie auch, weniger gut ausgebildet, das Rhombentriakontaeder [307, t.3, pp 232ff.].

Ein Ausschluss aus Symmetriegründen erfolgte erst durch *René-Just Haüy* (1743–1822) [245, p. 146f.]. Er widmete den mathematischen Gesetzmäßigkeiten der Kristallbildung im Laufe seines Lebens über 130 Artikel und mehrere Monographien. Haüy verfolgte das Programm, die vielfältigen Kristallgestalten durch Spaltungsversuche auf wenige einfache Grundgestalten zurückzuführen und umgekehrt aus diesen die komplizierteren durch Anlegen von Schichten parallelepipedischer Bausteine (“molécules intégrantes”) wiederzugewinnen. 1793 ging er von fünf Grundformen aus (Parallelepiped, Oktaeder, Tetraeder, gerades hexagonales Prisma, Rhombendodekaeder). In seinem Spätwerk *Traité de cristallographie*, ergänzte er diese um 11 weitere [178, pp. 263ff.]⁶⁹

Symmetriegesichtspunkte spielten bei der Auswahl der Grundgestalten keine ausgezeichnete Rolle, anders als beim daran anschließenden Aufbau. Beim Anlegen der Schichten an einen Kern in Grundgestalt ließ Haüy regelhaftes stufenförmiges Zurücktreten der Kanten jeder neuen Schicht zu; dadurch entstanden die neuen Formen. Dieses Zurücktreten der Kanten erfolgte notwendig in ganzzahligen Verhältnissen und schränkte so den Bereich möglicher Flächenwinkel an den Kristallen einer Gattung ein. Darüberhinaus sollte das Zurücktreten an “gleichartigen” (*identiques*) Ecken oder Kanten

⁶⁹Siehe etwa auch [245, pp. 134ff], [162, p. 46], [320, pp. 24ff].

einer Grundgestalt in gleichen Zahlenverhältnisses erfolgen. Diese schon in seinem ersten Aufsatz von 1784 enthaltene Idee präziserte Haüy im Laufe seines Lebens und bezeichnete sie schließlich 1815 als “Symmetriegesetz” des Kristallaufbaus [177, p. 81].⁷⁰ In diesem Kontext wurden zu Beginn des 19. Jahrhunderts die den Kristallgestalten inhärenten Symmetrieeigenschaften zum expliziten Thema der Kristallographie.

Kristallsysteme

Zu Beginn des 19. Jahrhunderts machte sich im deutschsprachigen Raum der Einfluß der Naturphilosophie des deutschen Idealismus auch innerhalb der Mineralogie geltend. Dem “Atomismus” als grundlegender Hypothese des Materieaufbaus wurde der “Dynamismus” entgegengestellt, d.h. die Hypothese eines Systems anziehender und abstoßender Kräfte als Grundlage der materiellen Phänomene (einschließlich der Konstituierung der Atome bzw. Moleküle, wenn man sie denn schon als wirkliche Phänomene behandeln wollte und nicht nur als bloße Annahmen) [71, pp. 150ff.].

Christian Samuel Weiß (1780–1856), ein Schüler Werners der durch einen Aufenthalt in Paris auch mit Haüy und dessen Schule gut bekannt war, zeigte sich von Schellings Naturphilosophie so stark beeinflusst, dass er nach einer Auswertung der von Haüy entdeckten Formbildungsprinzipien suchte, ohne auf die Hypothese der “molécules intégrantes” zurückgreifen zu müssen. Er verband die Symmetrieidee mit der Annahme formbildender innerer Kräfte des Kristalls im Sinne des “Dynamismus” und entwickelte eine *Übersichtliche Darstellung der verschiedenen natürlichen Abtheilungen der Krystallisationssysteme* [365]. Er entdeckte, dass die bekannten Kristallformen nach dem Gesichtspunkt der Symmetrie in 7 Systeme eingruppiert werden können: das “gleichgliedrige oder sphäroedrische” (modern kubisches oder isometrisches System), das “4-gliedrige” (tetragonale), das “2- und 2-gliedrige” (orthorhombische), das “2- und 1-gliedrige” (monokline), das “6-gliedrige” (hexagonale), das “3- und 3-gliedrige” (trigonale) und das “1- und 1-gliedrige” (trikline) System.⁷¹ Beim “2- und 1-gliedrigen” sowie beim “1-

⁷⁰Vgl. [245, p. 140f.], [71, p. 155], [320, p. 27].

⁷¹Zu den Kristallsystemen siehe Haupttext S. 615.

und 1-gliedrigen" System arbeitete er wie beim "sphäroidischen" mit einem System orthogonaler Achsen. Diese etwas unglückliche, der geometrischen Konstellation nicht gut angepasste Achsenwahl wurde von F. Mohs [264] und C.F. Naumann [270] aufgegeben.

Die Einteilung erfolgte nach einem vage gehaltenen physikalisch interpretierten phänomenologischen Symmetriekonzept. So charakterisierte Weiß z.B. die Kristallformen des isometrischen Systems durch die Angabe "... drei Dimensionen gleich und rechtwinklig unter sich; oder mehr physikalisch ausgesprochen: Gleichheit des Gestaltungsactes in diesen drei Dimensionen..." [365, p. 29] und die des tetragonalen Systems durch "... 3 rechtwinklige Dimensionen, zwei unter sich gleich, aber von der dritten verschieden..." (p. 305) etc. Er stellte die einfachen Formen der vollen ("holoedrischen") Symmetrie des isometrischen Systems auf [365, p. 294], in späterer Terminologie also der Kristallklasse O^* , und diskutierte jeweils die zugehörigen Anzahlen "gleichwertiger Flächen", hier 48, 24, 12, 8, 6 (vgl. Haupttext S. 616). Darüber hinaus diskutierte er "halbflächige" oder "hemiedrische" Kristallformen des kubischen/isometrischen Systems (aus späterer Sicht also einfache Formen der Kristallklassen O , T_d oder T_h , jeweils vom Index 2 in der holoedrischen Klasse O^* des Systems). Bei diesen schienen ihm gewisse Flächen dominant zu werden und die Hälfte der Flächen einer einfachen holoedrischen (vollflächigen) Form zu unterdrücken.⁷²

Schritt für Schritt diskutierte Weiß die einfachen holoedrischen und einige hemiedrische Formen der Kristallsysteme. Beim triklinen ("1- und 1-gliedrigen") System schienen ihm schließlich, wie er formulierte, "... die Regeln vom Zusammengehören einer Mehrzahl von Gliedern ..." zu verschwinden, dies aber nicht vollständig. Direkt im Anschluss schränkte er ein, "... abgesehen von dem Gesetz, dass je zwei Flächen unter sich parallel und gleichen Werthes bleiben ..." [365, p. 321]. Dadurch deutete er das Vorliegen einer Punktsymmetrie an.

Die Kräfte analysierte Weiß nicht nur nach Symmetriegesetzen; sie unterlagen seiner Auffassung nach in ihren relativen Größen- und Lageverhältnissen darüber hinaus einem "Rationalitätsgesetz" [366]. In

⁷²Erläuterung hierzu mit Abbildung findet man in [320, p. 39].

seinem Rationalitätsgesetz transformierte Weiß die aus Häüys Theorie der Flächenbildung folgende Einschränkung für die möglichen Flächenkonstellationen (durch sukzessive zurücktretende, auf einem Kern aufliegende Schichten) in das Forschungsprogramm der hypothetischen flächenbildenden Kräfte. Diese sollten in seiner Sicht aus wenigen Grundkräften durch ganzzahlige oder rationale Zusammensetzung mit kleinen Zählern und Nennern zusammengesetzt sein.

Auch die empirische Untersuchung von Kristallen erreichte zu Beginn des 19. Jahrhunderts eine neue Stufe, bedingt durch die Ablösung des Kontaktgoniometers durch das genauere optische *Reflexionsgoniometer* (Wollaston 1809) und die Eröffnung eines systematischen Studiums der optischen Eigenschaften von Kristallen (A.J. Fresnel, D. Brewster, F. Neumann und andere). Im Ergebnis stellte sich ein besseres Verständnis der Beziehung zwischen Symmetrieeigenschaften der äußeren Form und inneren physikalischen Eigenschaften des Materieaufbaus von Kristallen ein [96], [162, pp. 93ff.].

Kristallklassen, Punktsymmetrien, rationale Vektorsysteme

Ergänzend zur physikalisch-empirischen Forschungsrichtung wurde, zunächst wenig beachtet, das theoretische Studium der Kristallgestalten und ihrer Symmetrien fortgesetzt. Der Physiker *Moritz Ludwig Frankenheim* (1801–1869) folgte grundsätzlich dem dynamistischen Ansatz von Weiß, betrachtete ihn aber nicht als Gegenposition, sondern eher ergänzend zum Atomismus der zeitgenössischen französischen Schule der Kristallographie. Er charakterisierte die an einer Kristallform auftretenden Flächen durch die Verhältnisse der Koeffizienten der zugehörigen linearen Gleichung, also etwa durch $(a : b : c)$ und stellte die daraus durch Kristallsymmetrien erzeugten Flächen in einer eigens dafür entwickelten Symbolik mittels Permutationen und Vorzeichenwechsel der Koeffizienten dar [143]. Er nannte das eine “Flächengruppe” (modernisiert Flächenorbit der Symmetriegruppe). Durch Auswertung des Weißschen Rationalitätsgesetzes konnte er, moderat anachronistisch formuliert, Rotationssymmetrien von anderer Ordnung als 6, 4, 3 oder 2 ausschließen.

Davon ausgehend, stellte Frankenheim eine Liste sämtlicher “vollständiger Flächengruppen”, also der einfachen Kristallgestalten, in den Weißschen Krystallsystemen zusammen.⁷³ Über die von Weiß zumindest schon teilweise betrachteten holoedrischen oder hemiedrischen Formen hinaus erhielt er eine Liste aller auch weiter symmetriereduzierten Formen (den “tetardoedrischen” bei Index 4, oder allgemein den “meriedrischen” bei beliebigem Index der Symmetriereduktion). Vom Resultat her erhielt er eine komplette Zusammenstellung der 32 Kristallklassen, ausgedrückt durch die algebraisch symbolisierten “Flächengruppen” der zugehörigen einfachen Kristallgestalten.⁷⁴

Johann Friedrich C. Hessel (1796–1872) entwickelte 1830 in einem auch separat publizierten Artikel für ein physikalische Lexikon eine über Weiß deutlich hinausgehende feinere Einteilung der Kristallsymmetrien [189]. Hessel verwendete in seiner “Lehre von der Gleichwerthigkeit räumlicher Dinge” ein Symmetriekonzept, das aufs Engste mit der Beschreibung zugehöriger symmetrischer Figuren (“Strahlensysteme” und Polyeder) verbunden war. Es legte fest, welche Punkte jeweils als “gleichwerthig”, in späterer Sprache also in symmetrischer Lage, anzusehen waren. Elementare Gleichwertigkeits- (also Symmetrie-) Beziehungen charakterisierte er durch die Einführung von “Achsen” beziehungsweise “Strahlen” verschiedenen Typs. Je nach Typ konnte eine solche Achse für Hessel neben rotativen Symmetriebeziehungen auch die Eigenschaft tragen, Spiegelungen (“horizontal” oder “vertikal” in der späteren etwa von Schoenflies verwendeten Sprache), Drehspiegelungen oder eine 2-zählige Rotationssymmetrie (zu einer ausgezeichneten schneidenden Orthogonalgerade) zuzulassen.⁷⁵ Verschiedene solcher Achsen konnten zu einem (endlichen) “Strahlensystem” zusammengestellt werden; die zugehörigen Symmetriebeziehungen mussten allerdings der Transiti-

⁷³Allerdings gruppierte Frankenheim etwas anders als Weiß. Er fasste das orthorhombische, monokline und trikline System (in heutiger Terminologie bezeichnet) als “zweigliedriges” oder “trimetrisches System” zusammen, das hexagonale und rhomboedrische System (heutige Terminologie) zum “sechsgliedrigen System”. Er reduzierte damit die 7 “Abtheilungen” von Weiß auf 4 “Systeme”.

⁷⁴Eine Lesehilfe für die Frankenheimschen Symbolik findet man in [70, p. 38f.].

⁷⁵Für Hessels eigenwillige Terminologie siehe etwa [320, p. 57].

vitätsforderung genügen. In seiner Diskussion der Frage, welche Symmetrirelationen untereinander verträglich sind, trat der Systemcharakter der Symmetrien bei ihm dadurch deutlich hervor [189, Bd. 1, pp. 43, 49]. Vom Ansatz her enthielt seine Liste der Symmetrietypen eine implizite Aufzählung aller endlichen orthogonalen Gruppen im Raum.

Die kristallographisch relevanten Symmetrien zeichnete Hessel dadurch aus, dass sämtliche “Strahlen” einer Gestalt (bei Polyedern etwa die Normalen zu den Seitenflächen oder deren Projektionen), die in einer Orthogonalenebene zu einer Achse (Drehachse oder Normale zu einer Spiegelungsebene) liegen, aus drei von ihnen durch rationale Linearkombinationen zu erhalten sind. Hessel nannte dies die “Gerengesetzlichkeit” eines Strahlensystems; [189, Bd. 2, p. 48]. Daraus folgte eine drastische Einschränkung. Nicht jedes Strahlensystem erfüllte die Forderung eines “gerengesetzlichen Strahlenvereins”. Dies galt für genau 32 von ihnen, den späteren *Kristallklassen*. Hessel gab deren 33 an - eine Klasse tauchte von ihm unbemerkt in zwei verschiedenen Formen auf [189, Bd. 2, pp. 92ff.].

Unabhängig und etwa zeitgleich mit dem an der Universität Marburg lehrenden Professor Hessel studierte der Stettiner Gymnasiallehrer *Justus Günther Graßmann* die Kristallbildung unter dem Gesichtspunkt der Kombination hypothetischer flächenbildender innerer Kräfte [160]. Zwar kam er in der Analyse der Symmetrietypen nicht so weit wie Hessel; aber ganz analog zu dessen Idee der “gerengesetzlichen Kombination” (vektorielle Linearkombination) formulierte Graßmann Ansätze einer “geometrischen Kombinationslehre” für das Studium der formbildenden Kräfte in Kristallen. Er entwarf so eine Vorform der Vektorrechnung mit ganzzahligen Koeffizienten (“Wiederholungsexponenten”) und beschrieb ausgewählte Symmetriesysteme durch Permutationen und Vorzeichenwechsel der Koeffizienten. Dieser Ansatz wurden von seinem Sohn *Hermann Günther Graßmann* (1809–1877) aufgenommen, unter anderem in einem Artikel von 1839 im Schulprogramm der Ottoschule in Stettin [156]. Später, 1844 und noch einmal im Jahr 1862, baute Hermann Graßmann den Ansatz zur “Ausdehnungslehre” aus, die man später als eine n -dimensionale Vektorraumtheorie verstehen konnte [157, 158]. Am Rande verwies er dort auch auf die Anwendung rationaler

Linearkombinationen in der Kristallographie.

Die von M.L. Frankenheim (1826) oder J.G. Graßmann (1833) eingesetzte Idee einer Verbindung von Symmetrieoperationen und Permutationen ausgezeichneter geometrischer Elemente einer räumlichen Konfiguration wurde 1849 auch durch den Physiker, Astronom und Mathematiker *August Ferdinand Möbius* (1790-1868) aufgenommen [260, 261]. Er führte sie in eigenen, zu Lebzeiten unpublizierten Aufzeichnungen in einem systematischen Studium der Symmetrien endlicher Polyeder weiter und stellte eine Verbindung zu den in der zeitgenössischen Algebra studierten “Gruppen von Permutationen” her [263]. In diesem Studium der Polyedersymmetrien kam Möbius einer Untersuchung endlicher Isometriegruppen des euklidischen Raumes schon sehr nahe – noch vor der Herausbildung des allgemeinen Konzepts der geometrischen Transformationsgruppe durch Jordan, Lie und Klein. Seine Liste war allerdings nicht vollständig. In ihr fehlten die Symmetrien der durch Horizontalspiegelungen erweiterten Diedergruppen mit Hauptachse geradzahligter Ordnung (Schoenflies Notation D_{2k}^h). Eine Wirkung konnten seine Studien aus den genannten Gründen nicht entfalten.

Gauß, Seeber und die Brücke zur Zahlentheorie

Nicht lange nach dem Erscheinen der *Disquisitiones arithmetica* (siehe S. 633) versuchte *Ludwig August Seeber* (1793–1855) eine konzeptionelle Parallele zwischen der Reduktionstheorie positiv definiter ternärer Formen und der Kristallographie herzustellen. Zu Beginn der 1820er Jahre skizzierte er eine Theorie der kristallinen Materie, die von einem regelmäßigen Aufbau aus kugelförmigen kleinsten Teilen unbekannter Größe und Natur ausging. Zwischen diesen nahm er anziehende und abstoßende Kräfte an, die im ungestörten Zustand des Kristalls im Gleichgewicht stehen [328]. Für einen genaueren Ausbau dieser Theorie galt es, die unterschiedlichen Arten der gitterartigen Anordnung der kleinsten Teile mathematisch zu verstehen. Eine Chance dazu sah Seeber in der Ausarbeitung der Gaußschen Reduktionstheorie der quadratischen Formen für den positiv definiten ternären Fall [329, p. II, VIIf.]. Gauß stimmte dem nachdrücklich zu [147, p. 319f.]. Seeber gelang die Aufstellung einer vollständigen Liste der positiv definiten, redu-

zierten ternären Formen. Ihm war klar, dass dies einer geometrischen Klassifikation der Punktgitter im Raum entsprach. Wie man das allerdings für die Kristallographie nutzen konnte, blieb zunächst unklar. Das war erst sehr viel später zu ermitteln, nachdem die Symmetrie von Raumgittern und der kristallographischen Raumgruppen auf geometrische Weise ausgearbeitet worden war. Historisch gesehen stellte sich dies als eine Voraussetzung für die Formulierung einer arithmetischen Theorie der Raumgruppen heraus (siehe S. 708). In der Zwischenzeit war auch die Gaußsche Theorie der quadratischen Formen und ihrer Komposition zu einem wichtigen Forschungsthema in der Zahlentheorie des ausgehenden 19. Jahrhunderts geworden [153, chap. II.2, II.3]. Dirichlet, Minkowski, Voronoi und andere arbeiteten parallel dazu die Konvexgeometrie der mit den Formen verbundenen Flächen- und Raumteilungen aus [102, 250, 252, 253, 254, 358, 359, 360].⁷⁶

Gittersysteme und Raumgittertypen (Bravaisstypen)

In Frankreich wurde das Studium von Symmetriesystemen weitgehend unabhängig von dieser Entwicklung weitergeführt. *Philippe Breton* etwa untersuchte 1845 geometrische Figuren mit mehreren Inversionszentren [54]. So erhielt er zu Symmetriekonstellationen derjenigen Isometriegruppen der euklidischen Ebene oder des Raumes, die von Systemen von Inversionen erzeugt werden, und entdeckte, dass im diskreten Fall die Zentren auf den Schnittpunkten eines gleichmäßigen Gitternetzes aus kongruenten Parallelepipeden (im Raum) liegen. Das harmonierte mit den neuesten Tendenzen in der kristallographischen Schule Haüy's. Dessen Schüler *Gabriel Delafosse* (1796–1878) hatte wenig vorher die Haüy'sche Hypothese des Kristallaufbaus in die Annahme einer raumgitterartigen Anordnung der Schwerpunkte der kleinsten Teile (Moleküle) der Kristallmaterie umgeformt [97, 98].

Auf diesem Hintergrund konnte *Auguste Bravais* (1811–1863) um die Jahrhundertmitte eine neue Theorie der Kristallstruktur formulieren (vgl. S. 227ff.). Hessels Arbeiten scheinen ihm unbekannt geblieben zu sein; jedenfalls begann er seine Arbeiten zur Kristallstruktur 1848 mit einer ei-

⁷⁶Zu Minkowskis *Geometrie der Zahlen* siehe den Kommentar von J. Schwermer in [153, pp. 583–504].

genständigen Untersuchung der Symmetrietypen endlicher Polyeder [48, 47]. In zwei nachfolgenden Arbeiten in den Jahren 1850 und 1851 untersuchte und klassifizierte er Punktgitter (“assemblages des points distribués régulièrement”) in der Ebene und im Raum nach Symmetriegesichtpunkten [50] und setzte die hier und bei den Polyedersymmetrien erzielten Ergebnisse in einer Studie zur Kristallographie um [51].

Schon in seinen Überlegungen zur Polyedersymmetrie arbeitete Bravais den operativen Gehalt des Symmetriekonzepts deutlicher heraus als Hessel 20 Jahre vorher und listete die von ihm gefundenen Symmetrietypen unter Angabe der zugehörigen Symmetrieelemente auf (Achsen, Spiegelungsebenen, Inversionszentren). In dieser Form gab Bravais eine nahezu vollständige Aufzählung der zu endlichen orthogonalen Gruppen im Raum korrespondierenden Symmetriekonstellationen, ähnlich wie auch Möbius noch vor der Herausbildung des expliziten Begriffs der Transformations- oder Isometrie-gruppe. Ihm entgingen dabei nur die Drehspiegelungen als selbständige Symmetrieelemente und damit die Gruppen $C_{2ni} = C_{4n}$ in Schoenflies’ Notation.

Daran schloss Bravais eine Untersuchung über Punktgitter und ihre Symmetrien an [50, 52]. Er stellte fest, dass ebene Punktgitter aus Quadraten, Rechtecken, $120^\circ/60^\circ$ -Rhomben oder allgemeinen Parallelogrammen zusammengesetzt sind, also nur 2-, 3-, 4- oder 6-zählige Drehsymmetrien aufweisen, und fand darauf aufbauend 14 verschiedene Möglichkeiten (“mode de symétrie”), die 4 ebenen Gitter zu Raumgittern zusammenzufügen. Später nannte man dies die 14 *Raumgittertypen* oder auch *Bravaistypen* (siehe S. 626f.). Zu jedem Typ bestimmte Bravais die maximale Punktsymmetrie (“symbole de symétrie”). Dabei traten genaue 7 Punktsymmetriesysteme (entsprechend den orthogonalen Gruppen) auf. Dies führte ihn auf eine größeren Einteilung in 7 Gittersysteme im Raum. Sie entsprachen den holoedrischen Symmetrien der Weißschen Kristallsysteme und weitgehend den von Mineralogen um die Mitte des 19. Jahrhunderts verwendeten *Kristallsystemen* [51, p. 104].⁷⁷ Zwei Raumgitter desselben “Symmetriesymbols” betrachtete Bravais dabei nur dann als demselben *Typ* angehörig, wenn sie sich durch stetige Deformation ineinander überführen lassen, ohne an ir-

⁷⁷C.S. Weiß wurde von Bravais an dieser Stelle nicht erwähnt.

gendeiner Stelle die vorliegende holoedrische Punktsymmetrie zu verletzen [50, p. 50f.]. Des weiteren führte er unter Anspielung auf eine Dualisierungs-idee aus der projektiven Geometrie das *polare Gitter* zu einem vorgegebenen Punktgitter ein. Bis auf die Normierung der Abstände (und auf Punktsysteme übertragen) entsprach das dem späteren reziproken Gitter.⁷⁸

Beiläufig erwähnte Bravais eigentliche und uneigentliche Deckoperationen der Gitter [50, p. 36f.]. Das kam einer Betrachtung von Isometrien des gesamten Raumes – nicht nur begrenzter Konfigurationen – schon sehr nahe. Er vertiefte diesen Aspekt in seiner mathematischen Untersuchung von 1850 zunächst nicht weiter. In der anschließenden kristallographischen Arbeit führte er diese Überlegungen jedoch fort. Er ging davon aus, dass die Molekülsymmetrie durch Punktsymmetriesysteme charakterisiert werden kann und die Molekülzentren auf “regulär verteilten Punktsystemen” (Raumgittern) angeordnet sind. Dabei muss die Punktsymmetrie des Moleküls mit der Gittersymmetrie verträglich sein, d.h. in der holoedrischen Symmetrie des Gittersystems enthalten sein. Sie kann aber kleiner sein als letztere. Die von Bravais betrachteten (mathematischen) Kristallstrukturen führten ihn so auf die Betrachtung unendlicher Systeme von Symmetrieelementen, die über den gesamten Raum regelmäßig verteilt sind. Aus späterer Sicht gelesen, entsprachen Bravais Raumsymmetriesysteme im Kern denjenigen Raumgruppentypen, die als semidirektes Produkte jeweils einer Kristallklasse (als orthogonale Gruppe verstanden) mit einem Translationsgitter entsprechenden Gittertyps geschrieben werden können.⁷⁹

Vom Standpunkt der begrifflichen Entwicklung stechen Bravais Arbeiten in zweierlei Hinsicht hervor. Sie führten in den Kategorierahmen der Kristallographie zusätzlich zu den (vorher wenig bekannten) Kristallsystemen und Kristallklassen den Gesichtspunkt der Gittersysteme und sowie der Raumgittertypen und deren Deckbewegungen ein. Dabei deckten sich die aus dem dynamistischen Ansatz gewonnene Einteilung der Kristallsysteme mit

⁷⁸Mehr zu Bravais findet man in [320, pp.81ff.]; für die polaren Gitter siehe [12, p. 378].

⁷⁹Bravais’s Übersicht war nicht ganz vollständig. Sie enthielt (implizit) 71 von insgesamt 73 möglichen semidirekten Produkten; [320, pp. 89ff.]. In der Sprache der geometrischen Kristallographie werden diese semidirekten Produkte auch als *symmorphe Raumgruppen* bezeichnet.

dem atomistisch motivierten Konzept der Gittersysteme. Methodisch brachte Bravais den Symmetriegesichtspunkt bis an den Rand einer expliziten Betrachtung von Isometriegruppen. Seine Arbeiten lieferten gewissermaßen eine “Steilvorlage” für Jordans Übertragung des Gruppenbegriffs aus der Algebra in die Geometrie.

Gruppenbegriff, die 230 kristallographischen Raumgruppen

Camille Jordan (1838–1922), der sich in den 1860-er Jahren mit Galoistheorie, Permutationen und linearen Substitutionen beschäftigt hatte, machte den Gruppengesichtspunkt beim Studium der Bravaischen Symmetriesysteme 1869 explizit und verallgemeinerte ihn durch die Einführung des Konzepts einer “Bewegungsgruppe” (*groupe des mouvements*) [208]. Darunter verstand er ein unter Komposition abgeschlossenes System eigentlicher euklidischer Bewegungen. Er stellte eine Liste von 174 Typen solcher Gruppen auf, darunter die endlichen speziellen orthogonalen Gruppen [208, §§11–13], räumliche Gittergruppen (§7), verschiedene kristallographische Gruppen und nichtdiskrete Gruppen. Er verwies ausdrücklich auf Bravais Arbeiten als Anlass, den Gruppenbegriff von der Algebra in die Geometrie zu übertragen und zur Präzisierung und Erweiterung des in der Kristallographie entwickelten Symmetriekonzepts einzusetzen.

Das änderte nichts daran, dass Jordans Ansatz zunächst innerhalb der Kristallographie kaum zur Kenntnis genommen wurde. Eine Ausnahme bildete der Mineraloge *Leonhard Sohncke* (1842–1897), der 1867 ähnlich wie Bravais, symmetrische räumliche Punktkonfigurationen mit dem Ziel untersucht hatte, von der Phänomenologie der Kristallformen auf die räumliche Gruppierung der Moleküle zurückzuschließen. Jordans Ansatz erschien ihm als nützlich für seine Fragestellung; so studierte er die Jordansche Arbeit im Jahre 1875 unter dem Gesichtspunkt, welche der dort aufgeführten Bewegungsgruppen für die Kristallographie von Bedeutung waren. Er wies darauf hin, dass lediglich etwa ein Drittel der 174 von Jordan diskutierten Gruppen für die Kristallographie in Frage kamen (die eigentlich diskontinuierlichen). Andererseits fand er auch Lücken in Jordans Aufzählung und stellte schließlich eine Liste von 65 Symmetrietypen

zusammen [336]. Dabei argumentierte er weitgehend geometrisch, ohne die in den 1870-er Jahren gerade neu entstehenden Begriffe und Methoden der Gruppentheorie zu verwenden, und beschränkte sich der Zeit gemäß auf eigentliche Bewegungen [70].

Knapp zehn Jahre später wurden die 32 Kristallklassen von *Bernhard Minnigerode* zum ersten Mal in gruppentheoretischer Sprache formuliert und eine vollständige Liste der endliche orthogonalen Gruppen im dreidimensionalen Raum angegeben [258]. Im selben Jahr gab der Mathematiker *Arthur Schoenflies* (1853-1928) eine Herleitung der 65 eigentlichen Bewegungsgruppen der Kristallographie mit gruppentheoretischen Methoden [315]. Durch F. Klein darauf aufmerksam gemacht, dass es sinnvoll erschien, auch die orientierungsumkehrenden Operationen zu berücksichtigen, untersuchte Schoenflies in den folgenden Jahren die dadurch mögliche Erweiterung der Theorie und fand 162 weitere Gruppen, die auch uneigentliche Bewegungen enthielten [316].

Parallel dazu war der russische Naturforscher und Bergwerksdirektor *Evgraph Stepanovič Fedorov* (1853–1919) schon vor Schoenflies zu ähnlichen Ergebnissen gekommen, wenn auch mit anderen Methoden (siehe unten). Er wies Schoenflies auf 3 weitere Raumsymmetriesystem hin. So erschienen in Schoenflies' abschließender Darstellung *Krystallsysteme und Krystallstruktur* (1891) 230 kristallographische Gruppen [317], von denen allerdings wiederum Fedorov schon zum Zeitpunkt der Veröffentlichung zwei als identisch erkannt hatte [66, p. 241]. Schoenflies' Buch enthielt damit zwar "nur" 229 der 230 kristallographischen Gruppen; aber seine gruppentheoretische Darstellung arbeitete mit damals neuen mathematischen Methoden und machte die Verbindung zwischen Kristallographie und Gruppentheorie weit bekannt. Die geometrisch-anschauliche Darstellungsweise von Schoenflies macht sein Buch für heutige Leser allerdings streckenweise schwer lesbar.

Fedorov arbeitete schon seit 1882 an einer Theorie der Kristallstruktur. Auch er kannte Jordans Arbeiten, interessierte sich aber nicht für Bewegungsgruppen sondern suchte mit anderen, eher geometrisch-

kombinatorischen Methoden nach einer Klassifikation einfacher symmetrischer Gestalten im Raum. Aus seiner Sicht war die Kristallstruktur mit Polyederteilungen des Raumes verbunden, deren Zellen paarweise durch Translationen ineinander überführt werden können. Für solche Zellen prägte er den Begriff des *Paralleloeders*. Nach ausführlichen Studien kam er zum Ergebnis, dass es hinsichtlich des kombinatorischen Typs in der Ebene genau 2 und im Raum genau 5 Typen von Paralleloedern gibt (vgl. S. 639f.) [132, §77], [135, Teil II, Satz 8].⁸⁰

Fedorovs Beweis war schwierig nachzuvollziehen und mathematisch nicht ganz vollständig. In seiner Definition der Paralleloeder und der Herleitung ihrer Klassifikation fehlte eine Klärung der Eigenschaft der Zentralsymmetrie der konvexen Polyeder. Sein Beweis von [135, Teil II, Satz 8] blieb damit unvollständig.⁸¹ H. Minkowski stieß in seinen Studien zur Geometrie der Zahlen, genauer bei Untersuchungen von später nach Voronoi benannten Gebieten bezüglich Zahlengittern, auf ähnliche Fragestellungen wie Fedorov hinsichtlich der Raumteilungen. Er zeigte in diesem Rahmen, dass die auftretenden konvexen polyedrischen Gebiete mit paarweise parallelen Seitenflächen stets zentralsymmetrisch sind [251, p. 118]. Dies schloss, zumindest aus der Sicht von Schoenflies, die bei Fedorov gebliebene Lücke.⁸²

1890 publizierte Fedorov ein von ihm entwickeltes System der Kristallformen (auf russisch), in dem 229 Symmetriesysteme (entsprechend 229 Gruppen) auftraten [133]. Zu diesem Zeitpunkt glaubt er, es wären 230; ein System tauchte jedoch zweimal auf. Etwa um diese Zeit las er Schoenflies' Arbeit von 1889 und trat mit diesem in Korrespondenz. 1891 entdeckte und beseitigte Fedorov in seiner Aufzählung die letzte Lücke; dadurch machte er die Angabe der 230 Transformationsgruppen der Kristallographie schließlich

⁸⁰Für einen detaillierten Kommentar aus heutiger Sicht zu Fedorovs früher Arbeit [132] von 1885 siehe [334].

⁸¹Nach dem Urteil von Alexandrov [1, p. 359]. Siehe dazu auch [67].

⁸²Nach der Darstellung von Schoenflies (Brief an Fedorov vom 3.6.1892) ging Minkowski in seinem Vortrag auf der DMV-Tagung 1892 in Halle zunächst von einem weiteren Typ von Paralleloedern aus, stellte dies aber wenig später richtig [68, p. 123]. Möglicherweise beruhte diese Darstellung jedoch auf einem Missverständnis von Seiten Schoenflies', vgl. die spöttischen Bemerkungen Minkowskis über seine Korrespondenz mit Schoenflies in dieser Sache [257, p. 47].

komplett (deutsche Zusammenfassung in [136]).

Die Übereinstimmung zwischen Fedorovs und Schoenflies' Arbeiten wurde noch um die unabhängig gewonnenen Ergebnisse des englischen Kristallographen *William Barlow* (1845–1934) ergänzt, der zwischen 1884 und 1894 beim Studium räumlicher Kugelpackungen bis auf Nuancen auf dieselben Raumgruppentypen stieß [66]. Im Jahr 1903 stellte *Harold Hilton* die Ergebnisse von Fedorov und Schoenflies in übersichtlicher Form zusammen [192], ergänzt um Symmetriekarten der Raumgruppen. Weitere Darstellungen von Kristallographen folgten bald unter dem Eindruck der neuen Röntgenstrahlbeugungsmethoden zur Bestimmung der Kristallstruktur, darunter insbesondere im Jahr 1919 die “Geometrische Kristallographie des Diskontinuums” von P. Niggli [273]. 1922 publizierte *R. W. G. Wyckoff* (1897–1994) eine analytische Charakterisierung aller Raumgruppen durch die explizite Angabe der Koordinaten sämtlicher Punkte des Orbits eines frei wählbaren Punktes p bezüglich einer Raumgruppe G in einer vorgegebenen Einheitszelle Z , also von $\tilde{\mathfrak{P}} = G \cdot p \cap Z$ in der Bezeichnung von Abschnitt 3.6 (S. 654) [386]. Dabei war die Angabe der Lage vom Punkten mit nichttrivialer Standgruppe von besonderer Bedeutung für die Bestimmung einfach Kristallstrukturen. Sie heißen bis heute *Wyckoff Lagen (Positionen)*.

Paralleloederteilungen in der geometrischen Zahlentheorie

Von ganz anderer Seite stieß der in Warschau lehrende ukrainisch-russische Mathematiker *Georgi F. Voronoi* (1868–1908) auf Paralleloederteilungen des Raumes. Bei ihm ging es um Studien über quadratische Formen in n Variablen in der zahlentheoretischen Tradition Dirichlets, Minkowskis und Zolotarevs. Er arbeitete im n -dimensionalen affinen Raum und betrachtete die später nach ihm benannten n -dimensionalen Verallgemeinerungen der Dirichlet-Bereiche (siehe S. 639). Sein Ziel war eine Klassifikation quadratischer Formen in n Variablen als Verallgemeinerung des binären ($n = 2$) Falls [359, p. 203]. Er vermutete, dass jeder Paralleloederteilung des \mathbb{R}^n eine Klasse positiv definiter quadratischer Formen mit n Unbestimmten entspricht und umgekehrt. Dabei fasste er neben unimodular äquivalenten Formen auch solche mit proportionalen Koeffizienten zu einer Klasse zusammen

[359, p. 211].

Beweisen konnte er im allgemeinen Fall, dass die Voronoi-Bereiche einer positiv definiten Form eine Paralleloederteilung im zugehörigen \mathbb{R}^n bilden. Die umgekehrte Richtung konnte er nur für sogenannte *primitive* Paralleloeder zeigen. Diese sind dadurch ausgezeichnet, dass jede k -Seite mit genau $n + 1 - k$ entsprechenden Seiten der Raumteilung inzidiert [360, p. 111ff.]. In der Ebene und im Raum gibt es genau ein primitives Paralleloeder, das 6-Eck für $n = 2$ und das gestutzte Oktaeder (“Heptaeder” in Fedorovs Bezeichnung) für $n = 3$.

Darüber hinaus analysierte Voronoi in den Dimensionen $n = 2, 3, 4$ die Voronoi-Bereiche der Gitter positiv definiten quadratischer Formen. Für $n = 2$ fand er genau ein nicht-primitives Paralleloeder (das Parallelogramm), für $n = 3$ genau 4 Typen nicht-primitiver. Dies stand in frappierender Übereinstimmung mit Fedorovs Ergebnis. Da er von der Vollständigkeit der Liste Fedorovs ausging, hatte er gute Gründe zu vermuten, dass jede Paralleloederteilung des \mathbb{R}^3 von einer positiv definiten ternären Form induziert wird.

Für $n = 4$ fand er drei Typen primitiver Paralleloeder und eine Liste nicht-primitiver Paralleloeder [360, p. 157ff.]. Diese Liste wurde 1929 von *Boris Nikolajewitsch Delone* (1890–1980, auch als *Delaney* transkribiert)⁸³ auf 51 ergänzt und durch dessen Schüler Štogrin (1973) zu insgesamt 52 Typen vervollständigt (siehe [116, p. 238]). Delone bewies, dass für $n = 3$ und 4 jede Paralleloederteilung durch quadratische Formen induziert wird [104, p. 7]. Im Anschluss an eine Bemerkung von Niggli argumentierte er, dass die Ergebnisse der Reduktionstheorie quadratischer Formen (bei ihm der Selling Reduktion) für die Bestimmung der Kristallstruktur hilfreich sind [99]. In dieser Arbeit stellte er auch seine Analyse der 24 Symmetriesorten vor, in denen sich die Lagen der Symmetrieelemente mit den Voronoi Typen kombinieren können (siehe S. 642)

⁸³Nicht zu verwechseln mit dem Namensgeber der Delaney-Symbole (S. 610).

Diskrete Gruppen, arithmetische Theorie der Raumgruppen

Die Entdeckung von *Karl Rohn* (1855–1920), dass eine diskrete Isometrie-Gruppe des euklidischen Raumes mit kompaktem Fundamentalbereich schon eine kristallographische Raumgruppe ist [306], zeigte, dass die Arbeiten von Schoenflies und Fedorov auch eine vollständige Klassifikation der diskreten euklidischen Isometrie-Gruppen enthielten. Daran schloss *David Hilbert* (1862–1943) in seiner berühmten Rede auf dem 2. Internationalen Mathematikerkongress 1900 in Paris an, in der er als 18. Problem die Frage stellte, ob auch in höheren Dimensionen $n > 3$ die Anzahl der “wesentlich verschiedenen” diskreten Fundamentalgruppen mit kompaktem Fundamentalbereich endlich ist (Haupttext S. 308ff.).

Die Antwort kam schneller als bei den meisten anderen Problemen. 1910 bewies *Ludwig Bieberbach*, dass die Antwort bei Interpretation von “wesentlich gleich” im Sinne algebraischer Isomorphie positiv ist [22, 23]. Kurz darauf folgte die Verschärfung der Endlichkeitsaussage auch für “wesentlich gleich” im Sinne affiner Konjugation durch *Georg Frobenius* (1849–1917) [145] und Bieberbach im zweiten Teil seiner Arbeit [23]. In seiner Arbeit gab Frobenius an, wie die diskreten Raumgruppen im arithmetischem Ansatz durch Kongruenzgleichungen charakterisiert werden können. Dadurch wurden sie zumindest im Prinzip einer algebraischen Berechnung zugänglich gemacht (siehe S. 651).

Durch einen Hinweis von A. Speiser in der 2. Auflage von dessen Buch über endliche Gruppen [338, p. 229] auf das Problem aufmerksam gemacht, arbeitete der damals junge Züricher Mathematiker *Johann Jakob Burckhardt* (1903–2006) die von Frobenius skizzierte Idee Anfang der 1930er Jahre zu einer algebraisch-arithmetischen Methode der Berechnung der Raumgruppentypen aus, zunächst für die Ebene [62], danach für den Raum [63]. Dabei führte er das in diesem Ansatz sehr natürliche Konzept der arithmetischen Kristallklasse ein (siehe S. 649). Letzteres wurde wenig später vom Züricher Mineralogen P. Niggli (siehe unten) und dessen Schüler Werner Nowacki in der kristallographisch-mineralogischen Literatur bekannt gemacht [274].

Dass die arithmetische Methode auch in höheren Dimensionen anwendbar ist, legte Burckhardt wenig später dar [64]. Eine monographische Dar-

stellung des Ansatzes, ursprünglich schon Anfang der 1940er Jahre für die gelbe Serie bei Springer geplant, erschien aufgrund des Krieges schließlich erst 1947 bei Birkhäuser [65].⁸⁴ In der Zwischenzeit war der Ansatz weiter bekannt geworden. 1938 verallgemeinerte *Hans Zassenhaus* (1912–1991) die arithmetisch-algebraische Methode zu einem Entwurf für einen Algorithmus, mit dem kristallographische Raumgruppen auch für höhere Dimensionen n berechnet werden können. Der wurde in Zusammenarbeit verschiedener Mathematiker zwischen 1950 und 1973 für $n = 4$ ausgearbeitet und über den Computer ausgeführt (Bülow, Neubüser, Wondratschek, Brown et al.) [272, 61, 380].⁸⁵

Die arithmetische Theorie der Raumgruppen wurden unabhängig und ohne gegenseitigen Austausch mit der im gleichen Zeitraum entstehenden allgemeinen Theorie der Gruppenerweiterungen entwickelt. Deren Anfänge kann man in einer Arbeit *Otto Hölders* aus dem Jahr 1893 zur Theorie der Sylow-gruppen sehen [196]. Aber erst in den 20er und 30er Jahren des 20. Jahrhunderts begannen *Otto Schreier* [321], später auch *Reinhold Baer* und andere ein systematisches und allgemeines Studium von Gruppenerweiterungen. Baer [13, p. 389] übernahm dabei aus der Algebrentheorie die Terminologie von *Faktorensystemen* $f : H \times H \rightarrow N$ zur Definition eines *verschränkten Produkts* zweier Gruppen H und N zu einer neuen $G = H \times_f N$.⁸⁶

Hier nehmen wir zur Vereinfachung N als abelsch $(N, +)$ und als H -Modul an. Die von f abhängige Komposition in G wird definiert als

$$(h, n) \cdot (h', n') = (hh', n + h(n') + f(h, h')). \quad (4.25)$$

Sie erfüllt die Gruppenaxiome (insbesondere die Assoziativität) genau dann, wenn f neben $f(1, h) = f(h, 1) = 1$ der Bedingung

$$f(h_1, h_2) = f(h_1, h_2 h_3) - f(h_1 h_2, h_3) + h_1(f(h_2, h_3)) \quad (4.26)$$

genügt (vgl. in leicht abweichender Notation [200, p. 87]).

⁸⁴Siehe dazu [69].

⁸⁵Siehe dazu [59, 327] und [332, p. 51].

⁸⁶Schreier verwendete die Bezeichnung “Faktorensystem” nicht, führte aber entsprechende Rechnungen aus.

In den 1940er Jahren wurden Konzepte der algebraischen Topologie, insbesondere der Kohomologie, auf Gruppen übertragen, zunächst auf Fundamentalgruppen spezieller Räume bald aber auch allgemeiner (siehe [363, p. 806ff.]). Dabei stellten *Samuel Eilenberg* (1913–1998) und *Saunders Mac Lane* (1909–2005), beide in den USA, schon 1942/43 fest, dass die Faktorensysteme – die bei unserer additiven Schreibweise der Komposition in N besser als “Summandensysteme” bezeichnet wären – die Kozykelbedingung der 2. Gruppenkohomologie $d^3f = 0$ erfüllen und die Äquivalenz von Faktorensystemen modulo einer Untergruppe charakterisiert werden kann [111, p. 770] (vgl. S. 652). Ein Jahr später führten sie die Bezeichnung $Ext(N, G)$ für die Gruppenerweiterungen von N durch G ein und bewiesen deren Isomorphie mit der zweiten Gruppenkohomologie [112, p. 157]:

$$Ext(N, G) \cong H^2(G, N) \quad (4.27)$$

Zu einem ähnlichen Ergebnis kam unabhängig im durch Kriegshandlungen von der wissenschaftlichen Kommunikation mit den USA abgeschnittenen Westeuropa *Beno Eckmann* (1917–2008) [110, §2] (vgl. [363, p. 806]).

Burckhardt verfasste das Manuskript seines Buches [65] im Jahr 1943. Die geplante Drucklegung bei Springer kam aber durch Kriegseinfluss nicht zustande. Als er das Buch nach Kriegsende bei Birkhäuser zum Druck einreichte, war mittlerweile unter Experten die gruppenkohomologische Erweiterungstheorie bekannt. Der Bezug zu ihr war blieb natürlich in Burckhardts Buchmanuskript ungeklärt.⁸⁷

Eine explizite Verwendung kohomologischer Argumentation und Rechnung findet man in der Literatur über kristallographische Raumgruppen auch noch zwei Jahrzehnte später nur vereinzelt und auf die zweite Kohomologiegruppe konzentriert [8, 326]. Seit den 1980er Jahren wird sie in mathematisch orientierten Monographien zu diesem Themengebiet häufiger vorgestellt (etwa [228, 116]), nun auch mit dem auf Seite 653 skizzierten Argument, dass hier die erste Kohomologie (mit Werten im Quotienten bei

⁸⁷Vielleicht spielte das eine Rolle dafür, dass der mathematischen Fachgutachter für Verlag das Buch ablehnte (vgl. [69])? Es erschien jedenfalls schließlich in der *Mineralogisch-Geotechnischen Reihe* bei Birkhäuser.

uns $\tilde{\Gamma}/\Gamma$) die zweite Kohomologie mit Werten in Γ bestimmt. Dies betonte auch H. Zassenhaus in einem Vortrag Anfang der 1980er Jahre [390, p. 10f.].

Röntgenstrukturanalyse kristalliner Materie

Um die Wende zum 20. Jahrhundert hatte die mathematische Theorie der Kristallstruktur eine über die unmittelbaren Anforderungen der empirischen Forschung weit hinausgehende innere Differenzierung erreicht. Die experimentellen Methoden gestatteten zu diesem Zeitpunkt lediglich eine einigermaßen sichere Bestimmung der Kristallklassen. Ein empirischer Nachweis der Gitterstruktur oder gar die Gewinnung von Daten zur Bestimmung des Raumgruppentyps war mit den zeitgenössischen optischen oder mechanischen Methoden nicht möglich [238]. Mit der Entdeckung der Röntgenstrahlbeugung an Kristallen durch *Walter Friedrich* (1883–1968), *Paul Knipping* (1883–1935) und *Max von Laue*⁸⁸ (1879–1944) änderte sich das ab 1912 grundlegend [144].

Laue und seine Mitarbeiter sahen darin eine unmittelbare Bestätigung sowohl der Wellennatur der Röntgenstrahlen als auch der Gitterstruktur der Kristalle. Dies wurde allerdings nicht von allen Wissenschaftlern sogleich so gesehen. Selbst *William Henry Bragg* (1842–1942), der zusammen mit seinem Sohn *William Lawrence Bragg* (1890–1971) an Laues Beobachtung anschließend für die Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der Struktur und der Gitterkonstanten einfacher Kristalle entscheidende Beiträge lieferte, ging noch für kurze Zeit von einer Korpuskulartheorie der Röntgenstrahlung aus [12, p. 116ff.]. Sein Sohn stellte dem eine wesentlich auf der Wellenauffassung beruhende Argumentation entgegen. Er schloss, dass durch die Interferenz von an parallelen Gitterebenen gestreuten Strahlen positive Überlagerung (und dadurch Intensitätspeaks) nur bei einer diskreten Serie von Winkeln auftreten, die vom Abstand der Gitterebenen abhängen (*Bragg's law*) [37, 35, 40]. Der Erfolg dieses Ansatzes überzeugte viele, darunter auch seinen Vater, von der Wellennatur der Röntgenstrahlen. Den

⁸⁸1912 noch Max Laue.

beiden Braggs gelang unter anderem die Bestimmung der Struktur von Zinkblende (ZnS, dem von Friedrich/Knipping/Laue verwendeten Material) und Steinsalz (NaCl), wie in Abb. 1.76 dargestellt, sowie der von Diamant (C) und Pyrit (FeS).⁸⁹

Für den Diamant erhielten die beiden Braggs eine Anordnung der (Schwerpunkte der) Kohlenstoffatome auf den Ecken und Seitenmitten eines flächenzentrierten kubischen Gitters (Typ $Fm3m$, vgl. Abb. 3.106) und zusätzlich vier weitere Atome auf den innenliegenden Ecken vier (kleiner) Tetraeder, von denen je drei Ecken durch nächstliegende Punkte des flächenzentrierten Gitters gebildet werden [37, 38] (siehe Haupttext S. 361 und Abb. 1.76). Diese Punktconfiguration schien ihnen von der Symmetrie her keine besondere Auffälligkeiten aufzuweisen, obwohl es sich um einen Symmetriotyp mit nicht-symmorpher Raumgruppe handelte. Anders war das beim Pyrit; dort fiel ihnen auf, dass die Schwefelatome nicht einmal mehr in den Mittelpunkten der 8 Teilwürfel der kubischen flächenzentrierten Einheitszelle liegen und “einige der trigonalen Achsen verschwinden”. Darüber hinaus mussten sie die zweizählige Achsen der kubischen Holoedrie als durch Schraubenachsen repräsentiert annehmen [41, p. 257]. Diese Abweichung erschien den Braggs zunächst als eine Anomalie gegenüber ihren ursprünglichen Symmetrieerwartungen. Das führte sie dazu, auch eher unkonventionell erscheinende Symmetriesysteme aus der Barlowschen Klassifikation der diskreten Raumsymmetriesysteme für die Kristallographie in Erwägung zu ziehen [12, p. 184]. Eine genauere Analyse und Bestimmung des Symmetriesystems war jedoch nicht ihr Anliegen.

Für A. Schoenflies war dies anders. Auf Anregung des Herausgebers der *Zeitschrift für Kristallographie*, Paul Groth, analysierte er 1914 die Braggschen Ergebnisse aus Sicht der Raumgruppensymmetrie. Er bemerkte, dass schon die Symmetrie der Diamantstruktur durch eine nicht-symmorphe Raumgruppe charakterisiert ist. Schoenflies beschrieb sie durch den Orbit eines Punktes in spezieller Lage der Gruppe O_h^7 innerhalb der flächenzentrierten kubischen Einheitszelle [318, p. 566f.]. Die von W.L.

⁸⁹Für eine ausführliche Darstellung der frühen Röntgenstrukturanalyse von Kristallen siehe [12]; Historische Reminiszenzen der ersten Generation findet man in [128].

Bragg ermittelte Kristallstruktur des Pyrit (FeS_2) identifizierte er als eine Zusammensetzung aus dem Orbit eines Punktes p_0 spezieller Lage der Gruppe T_h^6 für die Eisenatome und zwei Orbits zu speziellen Punkten p_1, p_2 für die beiden Schwefelatome [319, p. 343f.]. Das System $\{p_0, p_1, p_2\}$ bezeichnete er als einen “Atomkomplex”.⁹⁰

Ab 1915 begannen auch Mineralogen, sich für die Raumgruppenstruktur einzelner Kristalle zu interessieren, darunter insbesondere *Shoji Nishikawa* (1884–1952), *Arrien Johnsen* (1877–1934) und der schon erwähnte R. Wyckoff [275, 206, 382, 383, 384]. Wyckoff wies 1921 in einem Artikel auf die Schlüsselbedeutung der Kenntnis der speziellen Lagen (nichttriviale Isotropiegruppen) einer Raumgruppe für die Bestimmung der Struktur eines Kristalls hin [385]. Im folgenden Jahr erschien sein Buch mit einer detaillierten Angabe der speziellen Positionen für alle Raumgruppen [386]. Sie werden heute *Wyckoff Positionen* genannt. Im nachfolgenden Jahrzehnt übernahmen auch W.L. Bragg und andere diese Überlegungen in das Methodenarsenal der Röntgenstrukturanalyse. Zwei seiner Studierenden stellten darauf hin, anscheinend ohne die Arbeiten von Niggli oder Wyckoff zu kennen, eine auf den Gebrauch für die empirische Strukturbestimmung zugeschnittene Tabellierung der Raumgruppen zusammen [11].⁹¹

In den Anfangsjahren dieser Methode war es hilfreich, von einer Streuung an einem 3-fach periodischen diskreten System nahezu punktförmiger Oszillatoren ausgehen. Den Autoren, W.H. Bragg, W.L. Bragg und anderen, war klar, dass dies eine starke Idealisierung bedeutete. Sie orientierten sich anfangs an dem Barlowschen Modell der Kugelpackungen als Bild für die Wirkungssphären der Atome [12, p. 122]. W.H. Bragg deutete schon 1915 in einer (publizierten) Vorlesung an, dass man jeden einzelnen Streuterm

⁹⁰Schoenflies suchte welche der von ihm klassifizierten Raumgruppentypen des kubischen Systems windschiefe dreizählige Drehachsen und für alle drei Atome des FeS_2 -Moleküls Orbits innerhalb der Einheitszelle von je 4 Elementen besitzen, $|(G \cdot p_j \cap Z)/\Gamma| = 4$ ($j = 0, 1, 2$). Auf diese Bedingungen hatten die Braggs aufgrund ihrer Beobachtungsdaten geschlossen. Die erste Bedingung erfüllen nur die zur hemiedrischen Kristallklasse T_h gehörenden Raumgruppen T_h^6 und T_h^7 . Durch die zweite Bedingung wird T_h^7 ausgeschlossen, weil sie keine 6-zähligen spezielle Punktlagen besitzt ($6 \cdot 4 = 24 = |T_h|$).

⁹¹Daraus gingen die späteren *Internationalen Tabellen zur Bestimmung der Kristallstrukturen* 1935ff. hervor [12, p. 137, 173f.].

an Kristallen nach Art der harmonischen Analyse auffassen kann und die periodische Dichtefunktion eines streuenden Mediums durch Fourieranalyse in eine Reihe harmonischer Terme zerlegen kann [36]. Für die Fourieranalyse an Kristallstrukturen wurde im Laufe der Jahre das Konzept des dualen (“reziproken”) Gitters wichtig. Dessen konzeptionelle Rolle für das Zustandekommen des Spektrums der Röntgenstrukturanalyse wurde 1921 von *Paul P. Ewald* (1888-1985) herausgearbeitet [127]. Ewald hatte schon früh bei der Herausbildung der Laue-Friedrich-Knipping Experimente eine beratende Rolle gespielt und kurz nach den ersten Beugungsexperimenten das Konzept des reziproken Gitters verwendet, allerdings zunächst ohne es genauer zu untersuchen [126].⁹²

Besondere Bedeutung gewann diese Methode für Versuche, die Elektrodichte im Kristallgitter (im zeitlichen Mittel) durch eine kontinuierliche Verteilung zu modellieren. Dieser Gesichtspunkt gewann während der 1920er Jahre durch die Quantenmechanik erheblich an Gewicht und führte nach 1945 zur Modellierung des Streuprozesses durch Fouriertransformationen ([352, p. 222f.], [174]). Noch vor der Formulierung der “neuen Quantenmechanik” von Schrödinger beziehungsweise Born/Heisenberg/Jordan arbeitete eine Reihe von Autoren an einer auf Prinzipien der frühen Quantenmechanik beruhenden Streutheorie der elektromagnetischen Strahlung an gitterförmig angeordneter diskontinuierlich verteilter Materie. *William Duane* (1872–1935) stellte der wellentheoretischen Analyse im Jahr 1923 eine Überlegung gegenüber, bei der die Richtungsablenkung der elektromagnetischen Strahlung, als einen Streuprozess mit quantisierter Impulsübertragung in Richtung der Gittervektoren betrachtet wurde. Aus Dimensionsgründen nahm Duane dabei in Richtung eines Vektors mit Gitterabstand eine Quantelung des Impulses $\Delta p = \frac{h}{a}$ an und argumentierte, dass die daraus folgende Ablenkung mit dem (aus der Wellentheorie der Strahlung abgeleiteten) Bragg’schen Gesetz verträglich sei [107]. Dieser Vorschlag wurde von *Arthur H. Compton* (1892–1962) ausdrücklich gutgeheißen und weiter untermauert [82].

Wenig später bauten *Paul Sophus Epstein* (1883–1966) und *Paul Eh-*

⁹²Siehe dazu [12, p. 97f., 114f.].

renfest (1880–1933) den Ansatz in ihrer gemeinsamen Arbeit [119] zu einer Fourierreihendarstellung der gestreuten Strahlung aus. Sie argumentierten dabei mit einer (durch das Bohrsche Korrespondenzprinzip gestützten) Zusatzannahme, dass eine sinusförmige eindimensionale periodische Dichteverteilung (“sinusoidal grating”) $\rho(x) = \sin(\frac{1}{a}x - \delta)$ lediglich zu einer Impulsänderung $\pm \frac{\hbar}{a}$ führen kann. Mittels einer etwas großzügig gehandhabten Zerlegung einer allgemeineren eindimensionalen Dichteverteilung $\rho(x)$ in Sinusterme, $\rho(x) = \sum_j A_j \sin(\frac{j}{a}x - \delta)$, schlossen sie auf Impulsübertragungen in den Quanta $\frac{j\hbar}{a}$ mit jeweiliger Wahrscheinlichkeit A_j^2 . Das alles sahen sie nicht als eine konkurrierende Analyse zur Wellentheorie der Beugung an, sondern als eine aufgrund des Korrespondenzprinzips mit ihr kompatible quantenphysikalische Betrachtung. Duane verallgemeinerte dies sogar zu einer (wieder nur aus Sinustermen zusammengesetzten) Fourierreihe im Dreidimensionalen [108], konnte sie allerdings zunächst nicht numerisch auswerten.

Während den 1920er Jahren schlossen in den USA weitere Autoren daran an und ergänzten die ursprünglichen kombinatorisch-geometrischen Überlegungen der beiden Braggs bei der Bestimmung der Strukturanalyse einfacher Kristalle durch erste Schritte in Richtung einer Verwendung der Fourieranalyse [180, 179, 83].⁹³ Ende der 1920er Jahre führte W.L. Bragg eine zweidimensional Fourieranalyse für die Elektronendichte an einem $CaMg(SO_3)_2$ Kristall mit 14 Parametern durch [42]. Er leitete daraus zweidimensionale Graphen (Niveaulinien) der Elektronendichte ab, die im Prinzip – wenn auch nicht in der Genauigkeit – den im Haupttext wiedergegebenen Graphen entsprachen (S. 343).

Dies war für damalige Verhältnisse an der Grenze des vertretbaren Rechenaufwandes. Erst mit dem Aufkommen der elektronischen Rechner in den 1950er Jahren wurde diese Grenze überwindbar. Damit rückten 3-dimensionale Fourieranalysen und die numerische Approximation von Fouriertransformationen für den nicht-periodischen Fall in den Bereich des rech-

⁹³Dabei setzte zumindest Havighurst die Koeffizienten der Fourierreihe von ρ etwas vorzeitig mit der Quadratwurzel der Intensität der entsprechenden Komponente der gebeugten Strahlung gleich. Einen von 1 abweichenden Strukturfaktor für die Intensität der entsprechenden Streuungskomponente stellte er nicht in Rechnung.

nerisch Möglichen. Allerdings musste dazu das Problem der Phasenunterbestimmtheit gelöst beziehungsweise umgangen werden. Die dazu eingesetzten Methoden entziehen sich meiner (Hrsg.) Kenntnis. Der Hinweis auf einen historischen Rückblick eines der beteiligten Akteure [174] muss hier genügen.

Im ersten Drittel des 20. Jahrhunderts entstand somit ein dynamisches Feld empirischer Erforschung der Feinstruktur der kristallinen Materie. Das schlug sich auch in der Herausbildung professioneller Institutionen nieder. Mitte der 1930er Jahre wurde die erste internationale Zusammenstellung kristallographischer Tafeln organisiert [10]. Sie wurden nach dem Weltkrieg, beginnend mit [187] in englischer Sprache, regelmäßig neu bearbeitet und aufgelegt. Gegen Ende des Weltkrieges II begannen auch Vorbereitungen zur Gründung einer internationalen Vereinigung. Im Sommer 1948 wurde die *International Union for Crystallography* unter maßgeblicher Beteiligung von W.L. Bragg, P.P. Ewald, R.W.G Wyckoff gegründet und mit den *Acta Crystallographica* ein neues internationales Fachjournal gestartet.

Konzeptionell baute das neue Wissensfeld auf die gegen Ende des 19. Jahrhunderts entstandene Theorie der symmetrischen Kristallgitter auf. Die mathematische Strukturtheorie wurde nach innen weiterentwickelt (arithmetische Theorie der Raumgruppen, Voronoi-Bereiche, reguläre Raumteilungen) und nach außen (Raumgruppentabellierung, spezielle Lagen, duale Gitter, Fourieranalyse) für die empirische Forschung nutzbar gemacht. Die Abweichungen der Molekülanordnungen und der Elektronendichte vom strikten mathematischen Symmetrietyp führten dabei keineswegs zu einer Relativierung von deren Bedeutung. Gitterstrukturen, translative Raumteilungen und aus Punktorbits zusammengesetzte Punktsysteme stellten sich trotz solcher Abweichungen als wichtig für die Analyse und Beschreibung der Struktur kristalliner Materie heraus.

Insbesondere bilden die 230 Raumgruppen, ihre Raumteilungen und Punktorbits bis heute den Kern eines Kategorienrahmens der geometrischen Kristallographie, in dem ein bedeutender Teil der empirischen Daten geordnet und interpretiert werden kann und der bis heute nicht voll ausgeschöpft ist. Wir haben gute Gründe, diese Konzepte als einen wichtigen Aspekt auch der Materiestrukturen selbst anzusehen. Aus mathematischer Sicht enthält

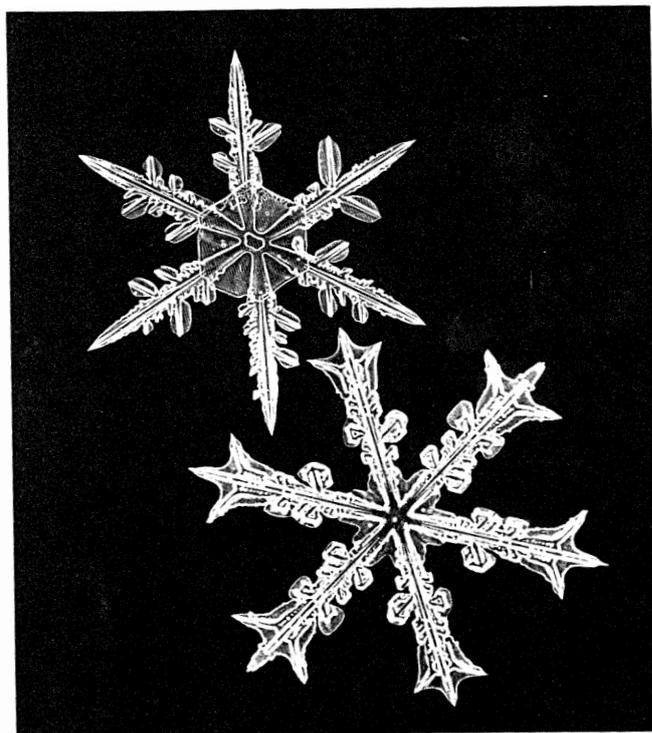
insbesondere das kombinatorische Studium 3-dimensionaler regulärer euklidischer Raumteilungen noch viele ungelöste Fragen und bildet heute und in absehbarer Zukunft ein offenes Feld für weitergehende Forschung (siehe [332, p. 53f.]).

Klassische Gestalten und moderne Strukturen in Geometrie und Kristallographie

§13.7 (Fragment) und §14 (geplant) von
Lineare Algebra und Analytische Geometrie III

Egbert Brieskorn

aus dem Nachlass herausgegeben von Erhard Scholz
mit Anhang von E. Scholz zur Geschichte der Kristallographie



Digitale Edition (open access) bei
IMAGINARY – open mathematics
<https://imaginary.org/de>
Copyright Kategorie Creative Commons BY-NC
(Ausschluss kommerzieller Weiterverwendung)
Letzte Bearbeitung (E. Scholz) 27. 06. 2019



Musica und Pythagoras, Kloster Aldersbach, Codex Clm 2599