

barten Netzebenen $C_0, C_1, C_2, \dots, C_0'', C_1'', C_2'', \dots$ zum Raumgitter übergeht. Die entsprechenden Hilfsebenen E', E'', \dots sind gegen die E um $d_3, 2d_3$ usw. verschoben. Die von den einzelnen Netzebenen herrührenden Strahlen R_e, R_e', R_e'', \dots heben sich nur dann nicht auf, wenn auch d_3 zugleich mit d_1 und d_2 die Braggsche Gleichung erfüllt. Das ist nur möglich, wenn

$$\frac{d_1}{n_1} = \frac{d_2}{n_2} = \frac{d_3}{n_3} = \delta,$$

worin n_1, n_2, n_3 drei ganze Zahlen sind, die wegen des dritten, als bekannt vorausgesetzten Satzes nicht sehr groß sein dürfen. Durch die Gittergerade C_0 gehen im Bereich einer Identitätsperiode c folglich $d_1/\delta = n_1$ Hilfsebenen E und somit rund Nn_1 Hilfsebenen durch die ganze Gittergerade C_0 . Da es im Gitter rund N^3 Punkte gibt, müssen $N^3/Nn_1 = N^2/n_1$ Punkte auf jeder Hilfs-

ebene liegen, also mehr Punkte, als selbst auf einer Gittergeraden Platz haben. Die Hilfsebenen müssen also *Netzebenen* sein, womit der Braggsche Satz bewiesen ist: ein gebeugter Strahl tritt dann und nur dann auf, wenn er die Richtung des an einer Netzebene gespiegelten Primärstrahls hat und die Braggsche Gleichung für diese Netzebene erfüllt ist. Dann sind auch die von allen Gitterpunkten herrührenden Teilstrahlen R in Phase.

Die hier entwickelte Ableitung des Braggschen Satzes berührt sich stellenweise mit der Laue'schen Darstellung. Aus dem Satz, daß alle gebeugten parallelen Teilstrahlen R in Phase sind, folgen unmittelbar die Laueschen Gleichungen. Es fehlen hier die Interferenzkegel; das ist aber kein Nachteil. Wo man sie braucht, wie etwa bei den Schichtlinien der Drehkristallmethode oder bei Laue-Aufnahmen, lassen sie sich mühelos einführen.

NOTIZEN

Modellbetrachtungen zum Problem der Biradikale

Von Hermann Hartmann

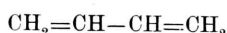
Institut für physikalische Chemie
der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. **2a**, 684 [1947]; eingeg. am 8. Oktober 1947)

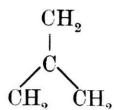
Als Biradikale bezeichnet man Moleküle, bei denen der tiefste Singulettzustand und der tiefste Triplettzustand praktisch miteinander entartet sind.

Bisher liegt nur ein Versuch von Hückel¹ vor, für den Schlenkschen Kohlenwasserstoff die Lage der fraglichen Terme zueinander theoretisch zu bestimmen. Die Hückelsche Rechnung wurde mit Hilfe des „zweiten“ Näherungsverfahrens ausgeführt. Das dem genannten Problem wesentlich besser angepaßte „erste“ Näherungsverfahren (nach Slater-Hückel-Pauling) ist bisher nicht angewandt worden.

Wir haben für zwei Modellmoleküle, und zwar das klassisch formulierbare Butadien (I) und das klassisch nicht formulierbare, also in gewissem Sinne „metachinoide“ Trimethylenmethyl (II)



I



II

mit dem ersten Näherungsverfahren die tiefsten Singulett- und Triplett-Terme berechnet. Die Resultate sind in Abb. 1 dargestellt. E ist die Termenergie, C ein für die relative Lage der Terme belangloses Coulombintegral, A ein (negatives) Austauschintegral, dessen

Betrag etwa 40 kcal/Mol ist. Unter 1 sind Singulett-, unter 3 Triplett-Terme eingezeichnet.

Wie zu erwarten war, liegt bei dem klassisch formulierbaren Butadien der erste Triplett-Term weit (etwa 30 kcal/Mol) über dem Singulettgrundterm. Bei

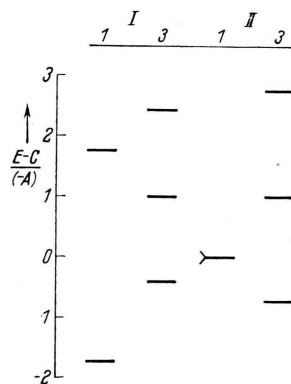


Abb. 1. Termschema von Butadien (I) und Trimethylenmethyl (II).

der metachinoiden Modellsubstanz Trimethylenmethyl ist der Grundterm ein Triplett. Der tiefste Singulett-Term liegt jedoch so weit über diesem Grundterm, daß keineswegs ein Biradikal vorliegt.

¹ E. Hückel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 834 ff. [1937]. Bei einer Untersuchung des *m*-Benzodimethids durch F. Seel, Z. physik. Chem., Abt. B, **51**, 229 [1942], fehlt die Berücksichtigung der Austauschentartung der „letzten“ beiden Elektronen.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.