

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  $N n_1$  Hilfsebenen durch die ganze Gittergerade  $C_0$ . Da es im Gitter rund  $N^3$  Punkte gibt, müssen  $N^3/N n_1 = N^2/n_1$  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 Laueschen 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 Hückel<sup>1</sup> 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 „metachinoiden“ Trimethylenmethyl (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

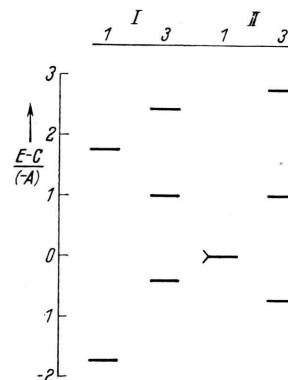


Abb. 1. Termschema von Butadien (I) und Trimethylenmethyl (II).

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

<sup>1</sup> 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.

