

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 Bragg'sche 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 Bragg'sche 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 Bragg'sche Gleichung für diese Netzebene erfüllt ist. Dann sind auch die von allen Gitterpunkten herrührenden Teilstrahlen  $R$  in Phase.

Die hier entwickelte Ableitung des Bragg'schen Satzes berührt sich stellenweise mit der Laue'schen Darstellung. Aus dem Satz, daß alle gebeugten parallelen Teilstrahlen  $R$  in Phase sind, folgen unmittelbar die Laue'schen 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

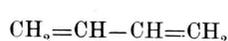
Institut für physikalische Chemie  
der Universität Frankfurt a. M.

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

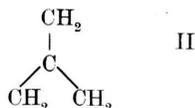
Als Biradikale bezeichnet man Moleküle, bei denen der tiefste Singulettzustand und der tiefste Triplettzustand praktisch miteinander entartet sind.

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 „metachinoide“ Trimethylenmethyl (II)



I



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

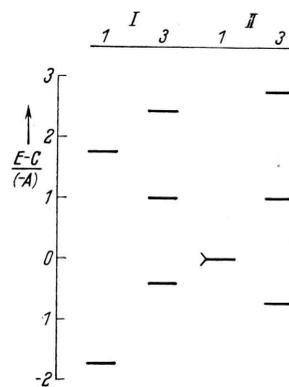


Abb. 1. Termenschema von Butadien (I) und Trimethylenmethyl (II).

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.

<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.

## ZUSAMMENFASSUNGEN AUS BAND 2b

**Ein Beitrag zur Theorie der Photosynthese\***

Von Theodor Förster

Aus den Eigenschaften des Chlorophyllmoleküls ergibt sich durch Anwendung einer vorliegenden Theorie die Fähigkeit zur raschen Übertragung der absorbierten Lichtenergie auf andere Moleküle gleicher Art. In einem inerten Lösungsmittel ist bei der gleichen Konzentration, wie sie im Chloroplasten vorliegt, eine Energiewanderung über etwa  $10^4$  Chlorophyllmoleküle zu erwarten. Aus den bekannten Sättigungserscheinungen bei der Photosynthese ergibt sich, daß deren Primärreaktion an Molekülen stattfindet, deren Konzentration nur ein geringer Bruchteil (etwa  $10^{-3}$ ) derjenigen der Chlorophyllmoleküle ist. Infolge der Energiewanderung ist trotzdem eine nahezu vollständige Ausnutzung der gesamten absorbierten Lichtenergie im Sinne der früheren Annahmen von Gaffron und Wohl möglich.

Es ist dabei anzunehmen, daß die Energie im niedrigsten Anregungszustand des Chlorophylls wandert. Diesem wird jedoch nicht nur die von Chlorophyll b, sondern zum Teil auch die von den anderen Farbstoffen des Chloroplasten absorbierte Energie zugeführt. Die schon seit langem geforderte Beteiligung dieser Farbstoffe am photosynthetischen Prozeß wird so begründet.

\* Vgl. diese Z. **2b**, 174 [1947].**Über Filme und Mischfilme von langkettigen dibasischen Estern\***

Von Hans Joachim Trurnit

Filme von langkettigen dibasischen Estern zeigen bei der isothermen Kompression an Wasseroberflächen ein Verhalten, das dem der sogen. Übergangsfilme (liquid — expanded) ähnlich zu sein scheint. Eine ausführliche Diskussion der Isothermen zeigt aber, daß die Langmuirsche Theorie der „Duplexfilme“ nur für einen Teil des Kurvenverlaufs gültig ist, während für den anderen Teil und den Mechanismus des Übergangs zwischen beiden Abschnitten eine andere Vorstellung passender erscheint. Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten ist darin zu sehen, daß die Moleküle der dibasischen Ester mit ihren an den Moleküleenden befindlichen hydrophilen Gruppen sich beim Einengen des Films in anderer Art aufrichten als die Fettsäuren, die nur an einem Molekülende dem Wasser anhaften.

Mischungen von dibasischen Estern zeigen bei geeigneter Wahl der Partner im Film folgendes: Es ist möglich, Filme von Stoffen, die für sich allein instabile

bile — nicht voll kondensierbare — Filme geben, durch Beimischung bestimmter Mengen eines Stoffes, der für sich allein stabile Filme bildet, zur vollen Kondensation, also zu hoher Stabilität zu bringen. Die erforderliche Menge des Stabilisators ist eine Funktion des Kettenlängenverhältnisses der beiden Partner, der Lage der hydrophilen Gruppen und der Temperatur. Diese Befunde sind von prinzipieller Bedeutung für die Lösung gewisser technischer Probleme, bei denen es auf Stabilisierung von Filmen ankommt.

\* Vgl. diese Z. **2b**, 258 [1947].**Ein Schubmesser für monomolekulare Filme\***

Von Hans Joachim Trurnit

Es wird über Bau und Leistungsfähigkeit eines Gerätes berichtet, das zum Messen des zweidimensionalen Druckes monomolekularer Filme an Wasseroberflächen dient. Es entstand durch Umbau eines ganz anderen Zwecken dienenden Gerätes (Polarisationsapparat), das in sehr präziser Ausführung serienmäßig hergestellt wird.

\* Vgl. diese Z. **2b**, 267 [1947].**Untersuchungen an Kalium-Antimon-Tellurverbindungen\***

Von Georg Brauer und Vollprecht Stein

Kaliumantimonid  $K_3Sb$  und Kaliumtellurid  $K_2Te$  sind zur Mischkristallbildung befähigt. Dabei treten mehrere intermediäre Kristallarten auf, die alle den Bautypus von reinem  $K_2Te$ , jedoch gegenüber  $K_2Te$  verschieden stark aufgeweitete Antifluoritgitter zeigen. Ihre Gitterkonstanten ändern sich innerhalb der Homogenitätsbereiche nicht oder nur geringfügig.

Von der reinen Verbindung  $K_3Sb$  ausgehend, erstreckt sich das  $\alpha$ -Mischkristallgebiet bis zum Atomverhältnis  $Sb : Te = 93 : 7$  (7 Anionenatom-%  $Te$ ). Die Stabilität dieser Phase scheint an einen gewissen Kaliumüberschußgehalt gebunden zu sein.

Von 7 bis 32, ferner von 38 bis 53 und auch bei 75 Anionenatom-%  $Te$  bestehen Zweiphasengebiete.

Eine  $\beta$ -Phase mit Antifluoritgitter ist von 32 bis 38, eine analoge  $\gamma$ -Phase oberhalb von 53 Anionenatom-%  $Te$  homogen. Der Kaliumgehalt beider Phasen wurde niedriger beobachtet, als einfachen Mischungen  $xK_3Sb + yK_2Te$  entsprechen würde. Man kann diesen Befund in dem Sinne auffassen, daß die Mischkristalle aus den Bestandteilen  $K_3Sb + K_2Te + K$  aufgebaut sind, auch wenn eine Kristallart  $K_2Sb$  in reinem und isoliertem Zustande nicht bekannt ist.

\* Vgl. diese Z. **2b**, 323 [1947].