

Über eine Gesetzmäßigkeit in der Abschattierung der Bandenspektren.

Am empirischen Material der gemessenen Bandenspektren soll folgende Gesetzmäßigkeit nachgewiesen werden: „Bandenspektren von Verbindungen, deren Moleküle eine gerade Zahl von Elektronen besitzen, sind nach Rot abschattiert, Bandenspektren von Verbindungen mit ungerader Elektronenzahl sind nach Violett abschattiert, solange nur Bandensysteme in Betracht gezogen werden, bei denen sich das Leuchtelektron in unangeregter oder schwach angeregter Bahn befindet.“

Für den Bau und die Bindung der Moleküle heißt dies folgendes:

Rote (resp. violette) Abschattierung einer Bande bedeutet bekanntlich, daß beim zugehörigen Übergang des Leuchtelektrons von einer energiereicheren in eine energieärmere Bahn das Trägheitsmoment (und somit der Kernabstand) des Moleküls abnimmt (resp. wächst). Die oben behauptete Gesetzmäßigkeit sagt also aus: Bei gerader Zahl von Elektronen bewirkt der Übergang eines Leuchtelektrons von einer energiereicheren in eine energieärmere Quantenbahn eine Verkleinerung des Trägheitsmomentes (und des Kernabstandes); bei ungerader Elektronenzahl bewirkt derselbe Übergang eine Vergrößerung des Trägheitsmomentes (und des Kernabstandes); im ersten Falle wirkt das Leuchtelektron störend, im zweiten Falle bindend auf das übrige Molekülganze ein. Einleuchtend wird es so auch erscheinen, daß die behauptete Gesetzmäßigkeit nur soweit gültig ist, als Elektronenbahnen in Betracht gezogen werden, die nahe am übrigen Molekül liegen und dadurch die für die Elektronenzahl und -anordnung dieses Moleküls charakteristische Bindung besitzen.

Bevor wir an das empirische Material herangehen, schicken wir voraus, daß wir nur solche Bandenspektren in Betracht ziehen, deren Träger infolge genauerer Kenntnis der Anregungsbedingungen, oder durch Analyse der Spektraltermen als bekannt gelten.

Zur Prüfung unserer Behauptung sehen wir die gemessenen Bandenspektren in folgender Reihenfolge durch:

1. H-Verbindungen,
2. Halogen-Verbindungen,
3. N-Verbindungen,
4. O-Verbindungen.

1. Bei den H-Verbindungen sind folgende Banden gemessen:

I.	II.	III.	IV.
CuH	MgH	AlH	CH
AgH	CaH		
AuH	ZuH		
	CdH		
	HgH		

Sämtliche gemessenen Banden der I. Spalte sind nach Rot, sämtliche der II. Spalte nach Violett, die der III. Spalte nach Rot abschattiert. CH besitzt 2 Banden 4300 Å und 3900 Å, die denselben Endterm aufweisen; die Bande 4300 Å ist nach Violett, die Bande 3900 Å nach Rot abschattiert. Da wir den Übergang zwischen

den rumpfnächsten, also energieärmsten Bahnen zu betrachten haben, ist in unserem Falle die Bande mit der kleinsten Frequenz oder der größten Wellenlänge maßgebend; die Bande 4300 Å ist nach Violett abschattiert gemäß der Behauptung.

2. Bei den Halogen-Verbindungen sind folgende Banden gemessen:

I.	II.	III.	IV.
CuCl	MgF ₂	BCl	CCl
CuBr	CaF ₂	AlCl	SiCl
CuJ	SrF ₂		SnCl
CuF ₂	BaF ₂		

In der I. Spalte sind sämtliche Banden von CuCl, CuBr, CuJ nach Rot, sämtliche Banden von CuF₂ nach Violett abschattiert gemäß der Behauptung.

In der II. Spalte sind sämtliche Banden von BaF₂ und MgF₂ nach Rot abschattiert gemäß der Behauptung; die Banden von CaF₂ und SrF₂ sind zum Teil nach Rot, zum Teil nach Violett abschattiert; die von der obigen Behauptung geforderte rote Abschattierung besitzen die 4 kurzwelligsten Bandengruppen A₁, A₂, A₃, A₄, von denen man annehmen darf, daß sie infolge der größeren Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endbahn die rumpfnächsten und am schwächsten angeregten sind. In der III. und IV. Spalte besitzen BCl, AlCl die geforderte Abschattierung nach Rot, CCl und SiCl die geforderte Abschattierung nach Violett; jedoch ist es nicht ganz sicher, ob diese Banden den Monochloriden oder höheren Chloriden zuzuschreiben sind.

Zink Monochlorid, SnCl, besitzt die geforderte Abschattierung nach Violett.

3. Bei den N-Verbindungen sind folgende Banden gemessen:

I.	II.	III.	IV.
H ₃ N		BN	CN SiN

H₃N (Ammoniak) besitzt Banden, die zum Teil nach Rot, zum Teil nach Violett abschattiert sind, ohne daß man entscheiden könnte, welches die rumpfnächsten Bahnen sind. Die BN-Banden besitzen die verlangte Abschattierung nach Rot.

Der Träger der Cyan-Banden, die zum Teil nach Rot, zum Teil nach Violett abschattiert sind, ist noch immer nicht bekannt.

Die SiN-Banden haben die verlangte Abschattierung nach Violett.

Ferner treten im NaK-Dampf Banden auf, die die geforderte Abschattierung nach Rot zeigen.

4. Das bisher angeführte empirische Material trägt fast alles zum Beweis der obigen Behauptung bei; in keinem Fall steht es im Widerspruch zu ihr. Im Gegensatz hierzu stehen die Banden der O-Verbindungen, die fast alle der obigen Behauptung widersprechen.

I.	II.	III.	IV.	V.
HO	MgO	BO AlO CO +	CO SiO ₂	NO

HO ist nach Rot, MgO nach Violett, BO, AlO, CO + sind nach Rot, CO nach Violett abgeschattiert; alles entgegen der obigen Behauptung.

SiO₂ ist nach Rot, NO nach Violett abgeschattiert gemäß der Behauptung; jedoch gilt es bei NO als unsicher, in welcher Vielfachheit N und O an der Verbindung beteiligt sind.

Diese Ausnahme von der obigen Regel, die die O-Verbindungen machen, möchten wir in Zusammenhang bringen mit der Tatsache, daß der Sauerstoff das einzige von den bisher untersuchten Gasen ist, das sich als paramagnetisch erwiesen hat, d. h. dessen Elektronenkonfiguration ein primäres magnetisches Moment besitzt; diese Ausnahmestellung des Sauerstoffes bezüglich der Elektronenkonfiguration scheint uns bei den O-Verbindungen das der obigen Regel widersprechende Verhalten verständlich zu machen.

Zusammenfassend bemerken wir, daß das hier angeführte empirische Material darauf hinweist, daß die

innere Bindung der Moleküle qualitativ ausschließlich von den äußeren Elektronen abhängt, so daß wir uns also in dieser Beziehung vom Molekül dasselbe Bild machen müssen, wie vom Atom: Einerseits einen ziemlich fest zusammenhängenden Rumpf, zu dem die Kerne und die abgeschlossenen Elektronenschalen gehören, andererseits die Leuchtelektronen. Mit diesem Bild scheint es vom theoretischen Standpunkt aus wahrscheinlich, daß sich auch bei den Molekülen ein regelmäßiger Wechsel zwischen geraden und ungeraden Multiplizitäten bemerkbar macht, wie er schon von R. МЕЧКЕ¹⁾ an Hand von empirischem Material behauptet worden ist. Angaben über die Herkunft des empirischen Materials müssen hier unterbleiben; sie finden sich zum großen Teil in dem zusammenfassenden Bericht von R. МЕЧКЕ. (Phys. Zeitschr. 26, 235. 1925.)
Münster i. W., den 2. Oktober 1926.

H. LUDLOFF.

¹⁾ Zeitschr. f. Phys. 28, 261. 1924.