

### 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 Verbindungsspektren 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	ZnH		
	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 <sub>2</sub>	BCl	CCl
CuBr	CaF <sub>2</sub>	AlCl	SiCl
CuJ	SrF <sub>2</sub>		SnCl
CuF <sub>2</sub>	BaF <sub>2</sub>		

In der I. Spalte sind sämtliche Banden von CuCl, CuBr, CuJ nach Rot, sämtliche Banden von CuF<sub>2</sub> nach Violett abschattiert gemäß der Behauptung.

In der II. Spalte sind sämtliche Banden von BaF<sub>2</sub> und MgF<sub>2</sub> nach Rot abschattiert gemäß der Behauptung; die Banden von CaF<sub>2</sub> und SrF<sub>2</sub> sind zum Teil nach Rot, zum Teil nach Violett abschattiert; die von der obigen Behauptung geforderte rote Abschattierung besitzen die 4 kurzwelligsten Bandengruppen A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>, 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 <sub>3</sub> N		BN	CN
			SiN

H<sub>3</sub>N (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	CO	NO
		AlO	SiO <sub>2</sub>	
		CO +		