

- [5] W. G. KUMP, D. J. LECOUNT, A. R. BATTERSBY & H. SCHMID, *Helv.* **45**, 854 (1962).  
 [6] C. DJERASSI, H. BUDZIKIEWICZ, R. J. OWELLEN, J. M. WILSON, W. G. KUMP, D. J. LECOUNT, A. R. BATTERSBY & H. SCHMID, *Helv.* **46**, 742 (1963).  
 [7] N. DEFAY, M. KAISIN, J. PECHER & R. H. MARTIN, *Bull. Soc. chim. belges* **70**, 475 (1961).  
 [8] A. SANDOVAL, F. WALLS, J. N. SHOOLERY, J. M. WILSON, H. BUDZIKIEWICZ & C. DJERASSI, *Tetrahedron Letters* No. **10**, 409 (1962).  
 [9] A. WALSER & C. DJERASSI, *Helv.* **47**, 2072 (1964).  
 [10] Vgl. z. B. E. SCHLITTLER & W. I. TAYLOR, *Experientia* **16**, 244 (1960); E. WENKERT, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 98 (1962); E. LEETE in P. BERNFELD's *Biogenesis of Natural Compounds*, Pergamon Press, Oxford 1963.  
 [11] M. HESSE, *Indolalkaloide in Tabellen*, Springer-Verlag, Heidelberg 1964.  
 [12] H. SCHMID, J. KEHRLE & P. KARRER, *Helv.* **35**, 1864 (1952).

## 107. Elektronenspinresonanz-Untersuchungen von VO<sup>2+</sup>-Komplexverbindungen in wässriger Lösung II<sup>1)</sup>

von K. Wüthrich<sup>2)</sup>

(15. IV. 65)

In einer früheren Mitteilung [1] wurde die Elektronenstruktur von Vanadylkomplexmolekeln auf Grund experimenteller Untersuchungen einer grösseren Zahl von Chelatkomplexen mit Elektronenspinresonanz(ESR.)- und optischer Spektroskopie eingehend diskutiert. In der vorliegenden Arbeit wird über weitere Untersuchungen der VO<sup>2+</sup>-Komplexe mit Tiron<sup>3)</sup> und Sulfosalicylsäure<sup>3)</sup> berichtet.

Das ESR.-Signal von VO<sup>2+</sup>-Verbindungen in Lösung wird durch den isotropen Spin-HAMILTON-Operator (1) beschrieben<sup>4)</sup> [1] [2]. Der spektroskopische Aufspal-

$$\mathcal{H}_s = g_0 \beta H S_z + a \vec{S} \vec{I} \quad (1)$$

tungsfaktor oder «g-Wert»  $g_0$  wird durch die Liganden L<sub>1</sub>-L<sub>4</sub> (s. Fig. 3) nur wenig beeinflusst. Der durch die Elektron-Kern-Wechselwirkungskonstante  $a$  beschriebene Abstand der 8 Hyperfeinstruktur(HFS.)-Linien ( $I = 7/2$  für <sup>51</sup>V) ist jedoch stark abhängig von der Natur der Liganden. Dies ermöglicht, verschiedene Komplexe nebeneinander in einer Lösung nachzuweisen (Nachweisempfindlichkeit: 10% Komplex A neben 90% Komplex B). So kann z. B. der Verlauf der Komplexbildung während der Titration einer Lösung von VOSO<sub>4</sub> und einem Liganden mit ESR.-Messungen verfolgt werden [1].

**Experimentelles.** – Lösungen, die VOSO<sub>4</sub> und Tiron bzw. SSS im Verhältnis 1:1 oder 1:2 enthielten, wurden mit NaOH titriert. Während der Titrationsen wurden nach Zugabe bestimmter

<sup>1)</sup> Erste Mitteilung s. [1].

<sup>2)</sup> Gegenwärtige Adresse: LAWRENCE Radiation Laboratory, University of California, Berkeley 4, California.

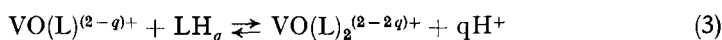
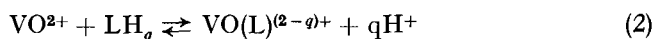
<sup>3)</sup> Tiron (TIR) = Na<sub>2</sub>-1,2-dihydroxybenzol-3,5-disulfonat; Sulfosalicylsäure (SSS) = 5-Sulfosalicylsäure.

<sup>4)</sup> In Gleichung (1) ist  $g_0$  der spektroskopische Aufspaltungsfaktor,  $\beta$  ist das BOHRsche Magneton,  $S_z$  die z-Komponente des Elektronenspins,  $a$  die isotrope Elektron-Kern-Wechselwirkungskonstante und  $I$  die Kernspin-Quantenzahl. Die z-Achse entspricht der Richtung des äusseren Magnetfeldes  $H$  (vgl. [1]).

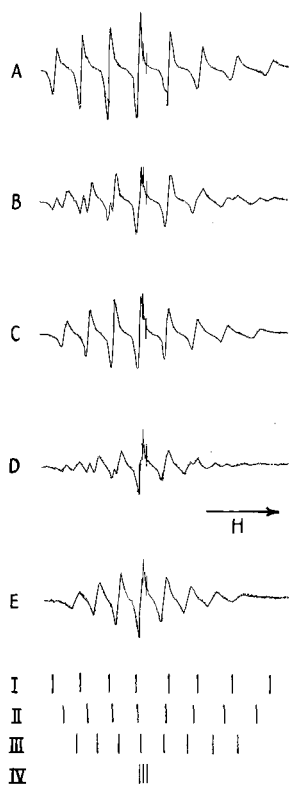
NaOH-Mengen Proben entnommen, an welchen wir das ESR.-Spektrum und das Absorptionsspektrum im Wellenlängenbereich 1000–400 nm ermittelten.  $[VO^{2+}]$  betrug bei allen Messungen ca.  $2 \cdot 10^{-3} M$ , die Ionenstärke wurde durch Zugabe von 0,01 M KCl annähernd konstant gehalten,  $t = 20^\circ \pm 2^\circ$ .

Die Lösungen wurden mit folgenden Substanzen hergestellt:  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$  MERCK, Tiron *p. a.* MERCK, SSS *p. a.* KAHLBAUM, KCl *p. a.* MERCK, NaOH Titrisol MERCK. Die verwendeten Apparate und das Messverfahren wurden früher beschrieben [1].

Die Tiron- und SSS-Komplexe unterscheiden sich von den früher untersuchten  $VO^{2+}$ -Komplexen mit zweizähligen Liganden [1] dadurch, dass die stufenweise Komplexbildung nach (2) und (3) mit ESR.-Messungen verfolgt werden kann. Fig. 1



zeigt am Beispiel einer Lösung, die  $VOSO_4$  und Tiron im Verhältnis 1:2 enthielt, wie sich das ESR.-Spektrum während der Titration mit NaOH verändert: Bei Titrationbeginn ist nur das  $VOSO_4$ -Signal zu sehen (Fig. 1A). Dann nimmt die Intensität des  $VOSO_4$ -Signals ab und das Signal des 1:1-Komplexes erscheint im Spektrum der



Lösung. Erst nachdem das  $VOSO_4$ -Signal vollständig verschwunden ist (Fig. 1C) erscheint das Signal des 1:2-Komplexes, welcher nach Zugabe von 4 Äquivalenten NaOH vollständig ausgebildet ist (Fig. 1E). Die Reaktion (3) tritt demnach erst ein, wenn das Gleichgewicht (2) annähernd vollständig auf die Seite des 1:1-Komplexes verschoben ist. Dies weist darauf hin, dass die individuellen Stabilitätskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  für die  $VO^{2+}$ -Komplexe mit Tiron bzw. SSS im Gegensatz zu allen bisher beschriebenen  $VO^{2+}$ -Komplexen mit zweizähligen Liganden (vgl. [1] und [3]) stark verschiedene Werte annehmen<sup>5)</sup>.

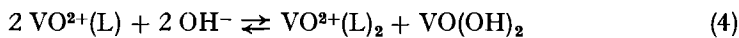
Die ESR.-Spektren von Lösungen äquivalenter Mengen  $VOSO_4$  und Tiron bzw. SSS verändern sich während der Titration entsprechend denjenigen der Lösungen, die  $VOSO_4$  und Ligand im Verhältnis 1:2 enthalten (vgl. Tab. 1), aber die Intensität des nach Zugabe von 4 Äquivalenten Lauge auftretenden  $VO^{2+}(L)_2$ -Signals ist wesentlich kleiner. Eine für die Bildung von

Fig. 1. Veränderung des ESR.-Spektrums einer Lösung von  $VOSO_4$  und Tiron während der Titration mit 0,1 N NaOH

$[VOSO_4] = 3 \cdot 10^{-3} M$ ;  $[Tiron] = 6 \cdot 10^{-3} M$ ;  $[KCl] = 0,01 M$ . Laugezusatz bez.  $[VO^{2+}]_{tot}$ : A = 0, B = 1, C = 2, D = 3, E = 4 Äquivalente. Die Strichdiagramme I–IV geben die Lage der HFS.-Linien für  $VOSO_4$ ,  $VO(TIR)^{2-}$ ,  $VO(TIR)_2^{6-}$  und FREMY-Salz ( $g_0 = 2,0055$ ,  $a = 13,0$  Gauss) an.

<sup>5)</sup> Über die quantitative Auswertung der Titrationskurven und über die Bildung weiterer intensiv violetter  $VO^{2+}$ -Komplexe in Lösungen mit grossem Tironüberschuss soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Hydroxokomplexen charakteristische Veränderung der ESR.-Spektren [1] konnte nie beobachtet werden. Dies weist darauf hin, dass in diesen Lösungen nach der Bildung der 1:1-Komplexe (2) eine Disproportionierung (4) eintritt<sup>6)</sup>.



Die 1:1- und 1:2-VO<sup>2+</sup>-Komplexe mit Tiron bzw. SSS unterscheiden sich weiter durch die Lage der Absorptionsmaxima in den optischen Spektren (Fig. 2). Auch die optischen Messungen weisen darauf hin, dass die 1:1- und 1:2-Komplexe die einzigen

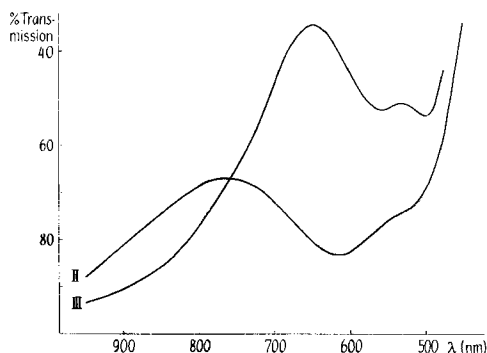


Fig. 2. *Optische Spektren der VO<sup>2+</sup>-Tironkomplexe*

II = VO(TIR)<sup>2-</sup>; III = VO(TIR)<sub>2</sub><sup>6-</sup>, [VO<sup>2+</sup>]<sub>tot</sub> = 1,7 · 10<sup>-3</sup> M, Schichtdicke = 4 cm

während den Titrationsen auftretenden Partikeln sind. Die Disproportionierung (4) kann annähernd quantitativ verfolgt werden: Bei Titrationsbeginn und nach Bildung der 1:1-Komplexe (2) ist die Extinktion in den Lösungen mit äquivalenten Mengen VOSO<sub>4</sub> und Ligand gleich derjenigen in den Lösungen mit Ligandüberschuss, aber nach Zugabe von 4 Äquivalenten Lauge unterscheiden sich die Extinktionen um einen Faktor 2 (vgl. Tab. 1)<sup>6)</sup>.

Tabelle 1. *Veränderung der ESR.- und der optischen Spektren während der Titration wässriger Lösungen von VOSO<sub>4</sub> und Tiron mit NaOH*

[VOSO<sub>4</sub>] = 2 · 10<sup>-3</sup> M, [KCl] = 0,01 M

Verhältnis [VO <sup>2+</sup> ]:[TIR]	Spektren	Laugezugabe in Äquivalenten bez. [VO <sup>2+</sup> ] <sub>tot</sub>				
		0	1	2	3	4
1:1	ESR. <sup>a)</sup>	A	A+C	C	C+E	E
	optisch <sup>b)</sup>	I		II		III
	<i>E<sub>max</sub></i> <sup>c)</sup>	0,13		0,18		0,28 <sup>6)</sup>
1:2	ESR. <sup>a)</sup>	A	A+C	C	C+E	E
	optisch <sup>b)</sup>	I		II		III
	<i>E<sub>max</sub></i> <sup>c)</sup>	0,13		0,19		0,52

<sup>a)</sup> A = VOSO<sub>4</sub>, C = VO(TIR)<sup>2-</sup>, E = VO(TIR)<sub>2</sub><sup>6-</sup> (vgl. Fig. 1).

<sup>b)</sup> I = VOSO<sub>4</sub> [1], II = VO(TIR)<sup>2-</sup>, III = VO(TIR)<sub>2</sub><sup>6-</sup> (vgl. Fig. 2).

<sup>c)</sup> Extinktion bei Schichtdicke *d* = 4 cm; max (I) = 770 nm, max (II) = 770 nm, max (III) = 650 nm.

<sup>6)</sup> Das ESR.-Signal des VO(OH)<sub>2</sub>-Niederschlags wird durch Spin-Spin-Wechselwirkungen stark verbreitert, so dass es sich der Beobachtung entzieht. Wegen des in Lösungen äquivalenter Mengen VOSO<sub>4</sub> und Tiron auftretenden VO(OH)<sub>2</sub> wird *E<sub>max</sub>[III]* im optischen Spektrum dieser Lösungen etwas grösser als erwartet.

**Diskussion.** – Die ESR.-Messungen und die Untersuchung der optischen Spektren ergaben, dass in Lösungen von VO<sup>2+</sup>-Ionen und Tiron bzw. SSS nur Komplexe der Zusammensetzung VO<sup>2+</sup>(L) und VO<sup>2+</sup>(L)<sub>2</sub> in grösseren Konzentrationen auftreten. Hydroxoverbindungen der 1:1-Komplexe, VO<sup>2+</sup>(L)(OH<sup>-</sup>), sind als Zwischenprodukt bei der Disproportionierung (4) denkbar, können aber nicht nachgewiesen werden<sup>7)</sup>. Aus den ESR.-Messungen folgt weiter, dass die individuellen Stabilitätskonstanten der VO<sup>2+</sup>-Komplexe mit Tiron bzw. SSS stark verschiedene Werte annehmen<sup>5)</sup>. Dies erlaubte eine genaue Ermittlung der Spektren der 1:1- und 1:2-Komplexe (Tab. 2).

Tabelle 2. ESR.-Signale und optische Spektren der VO<sup>2+</sup>-Komplexe mit Tiron und Sulfosalicylsäure

Komplex	ESR.-Signal g <sub>0</sub> <sup>a)</sup>	a (Gauss) <sup>b)</sup>	Optisches Spektrum Abs.-maxima ε <sup>c)</sup> (cm <sup>-1</sup> )		Zuordnung <sup>d)</sup>	g <sub>0</sub> ber. <sup>e)</sup>
VO(TIR) <sup>2-</sup>	1,966	101,5	13000	24	b <sub>2</sub> → e <sub>π</sub> <sup>*</sup>	1,966
			19000	17	b <sub>2</sub> → b <sub>1</sub> <sup>*</sup>	
VO(TIR) <sub>2</sub> <sup>6-</sup>	1,972	86,0	15500	64	b <sub>2</sub> → e <sub>π</sub> <sup>*</sup>	1,970
			19200	40	b <sub>2</sub> → b <sub>1</sub> <sup>*</sup>	
VO(SSS) <sup>-</sup>	1,963	106,0	12350	34	b <sub>2</sub> → e <sub>π</sub> <sup>*</sup>	1,963
			17300	11	b <sub>2</sub> → b <sub>1</sub> <sup>*</sup>	
VO(SSS) <sub>2</sub> <sup>4-</sup>	1,966	96,5	(12550)	(35)	b <sub>2</sub> → e <sub>π</sub> <sup>*</sup>	(1,965)
			(17700)	(16)	b <sub>2</sub> → b <sub>1</sub> <sup>*</sup>	

a) ± 0,001.

b) ± 0,5 Gauss.

c) Molarer Extinktionskoeffizient in l Mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

d) vgl. [1].

e) Aus den optischen Spektren berechnet nach

$$g_{\perp} = 2,002 \left( 1 - \frac{(e_{\pi^*}) \xi}{\Delta E (b_2 \rightarrow e_{\pi^*})} \right), \quad g_{\parallel} = 2,002 \left( 1 - \frac{4 (\beta_1^*)^2 \xi}{\Delta E (b_2 \rightarrow b_1^*)} \right) \quad \text{und} \quad g_0 = \frac{g_{\parallel} + 2 g_{\perp}}{3}.$$

Für die Rechnung wurden die Werte  $\xi = 170 \text{ cm}^{-1}$ ,  $e_{\pi^*} = 0,950$  und  $\beta_1^* = 0,915$  verwendet (vgl. [1] und [4]).

Aus den in Tabelle 2 beschriebenen Spektren geht hervor, dass die für die früher untersuchten VO<sup>2+</sup>-Komplexe gefundenen Gesetzmässigkeiten [1] auch für die Tiron- und SSS-Komplexe gelten: Mit den aus Molekelorbital-Berechnungen [6] hervorgegangenen Beziehungen zwischen der Lage der Absorptionsbanden in den optischen Spektren und dem g-Wert der ESR.-Signale kann gezeigt werden, dass die durch den Einfluss der Liganden L<sub>1</sub>–L<sub>4</sub> bewirkten Veränderungen der optischen und der ESR.-Spektren gut übereinstimmen (s. Tab. 2). Die Werte g<sub>0</sub> = 1,963 – 1,972 zeigen, dass auch in den Tiron- und SSS-Komplexen die V=O-«Doppelbindung» und damit die axiale Symmetrie der Komplexmolekeln erhalten bleibt. Aus der Verschiebung der Absorptionsmaxima in den optischen Spektren kann abgeschätzt werden, dass die Elektronendonator-Kapazität der Liganden in der Reihenfolge VOSO<sub>4</sub>, VO<sup>2+</sup>-SSS-Komplexe, VO<sup>2+</sup>-Tiron-Komplexe, in der die Elektron-Kern-Wechselwirkungskonstante a kleiner wird, zunimmt.

<sup>7)</sup> Die in der Literatur [3] angegebenen Stabilitätskonstanten der Hydroxokomplexe VO(TIR)(OH)<sup>3-</sup> und VO(SSS)(OH)<sup>2-</sup> wurden ohne Berücksichtigung der Disproportionierung (4) auf Grund von potentiometrischen Untersuchungen berechnet [5].

Bisher wurde nur der Einfluss der gesamten Koordinationssphäre ( $L_1$ - $L_4$ ) (Fig. 3) auf die Parameter der ESR.-Signale besprochen. Bei einem Teil der untersuchten Verbindungen setzt sich diese Koordinationssphäre aus verschiedenen koordinierenden Gruppen  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  und  $L_4$  zusammen. Die Ergebnisse der Untersuchung dieser «Mischkomplexe» zeigen, dass sich der Einfluss des gesamten Ligandfeldes auf die isotrope Elektron-Kern-Wechselwirkungskonstante  $a$  additiv aus den Einwirkungen der einzelnen koordinierenden Gruppen zusammensetzt (5).

$$a_{VO(L_1, L_2, L_3, L_4)} = \frac{a_{VO(L_1)_4} + a_{VO(L_2)_4} + a_{VO(L_3)_4} + a_{VO(L_4)_4}}{4} \quad (5)$$

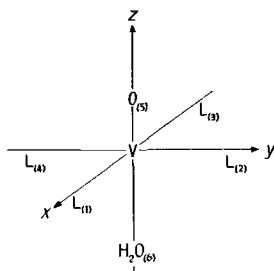


Fig. 3.  
Struktur von  $VO^{2+}$ -Komplexmolekeln

Es soll hier an einem Beispiel gezeigt werden, wie die in Tabelle 3 aufgeführten  $a$ -Werte für verschiedene Mischkomplexe berechnet wurden: Im 1:1-Komplex mit Tiron,  $VO(TIR)_2^{2-}$ , besteht die Koordinationssphäre ( $L_1$ - $L_4$ ) aus zwei Phenolgruppen des Tirons ( $L_1$  und  $L_2$ ), deren Eigenschaften auf Grund der Messungen am 1:2-Komplex  $VO(TIR)_2^{6-}$  bekannt sind, und zwei Molekeln  $H_2O$  ( $L_3$  und  $L_4$ ), deren Einwirkung an  $VOSO_4$ -Lösungen (entspricht  $VO(H_2O)_4^{2+}$ ) gemessen wurde. In Gleichung (5) sind demnach  $a_{VO(L_1)_4}$  und  $a_{VO(L_2)_4}$  dem  $a$ -Wert für  $VO(TIR)_2^{6-}$  gleichzusetzen,  $a_{VO(L_3)_4}$  und  $a_{VO(L_4)_4}$  sind gleich  $a_{VOSO_4}$ . Die gute Übereinstimmung der so mit (5) für die Mischkomplexe berechneten  $a$ -Werte mit den experimentellen Werten (s. Tab. 3) zeigt, dass der Einfluss des Ligandfeldes auf die Wechselwirkungen des ungepaarten Elektrons mit dem  $^{51}V$ -Kern in erster Näherung unabhängig ist von der gegenseitigen Beeinflussung der koordinierenden Gruppen.

Tabelle 3. Vergleich der experimentell ermittelten Elektron-Kern-Wechselwirkungskonstanten mit den nach Gleichung (5) berechneten Werten für  $a$

Komplex	Koordinierende Gruppen <sup>a)</sup>	$a_{\text{berechnet}}$	$a_{\text{exp.}}$
$VO(TIR)_2^{2-}$	$L_1, L_2 =$ Phenolgruppen (Tiron) $L_3, L_4 = H_2O$ ( $VOSO_4$ )	100,5	101,5
$VO(SSS)^-$	$L_1 =$ Phenolgruppe (Tiron) $L_2 =$ aromat. Carboxylgruppe (Phtalsäure) $L_3, L_4 = H_2O$ ( $VOSO_4$ )	106,5	106,0
$VO(SSS)_2^{4-}$	$L_1, L_3 =$ Phenolgruppen (Tiron) $L_2, L_4 =$ aromat. Carboxylgruppen (Phtalsäure)	97,5	96,5
$VO(PS)_2^b)$	$L_1, L_3 =$ aromat N (Bipyridin) $L_2, L_4 =$ aliph. Carboxylgruppen (Malonsäure)	98,5	99,0

<sup>a)</sup> Für die Rechnung wurden folgende  $a$ -Werte verwendet:  $a_{VO(TIR)_2^{6-}} = 86,0$  Gauss,  $a_{VOSO_4}$  ( $= a_{VO(H_2O)_4^{2+}}$ ) = 115,5 G [1],  $a_{VO(Phtalsäure)_2^{2-}} = 109,0$  G [1],  $a_{VO(Bipyridin)_2^{2+}} = 95,0$  G [1],  $a_{VO(Malonsäure)_2^{2-}} = 102,0$  G [1].

<sup>b)</sup> PS = Picolinsäure.

Wie in [1] gezeigt wurde, dürfte die beobachtete isotrope  $^{51}\text{V}$ -HFS vorwiegend auf «Spinpolarisierung» [7] zurückzuführen sein, d. h. die Zustände der Elektronen in den inneren aufgefüllten  $s$ -Orbitalen des  $\text{V}^{4+}$  werden durch die Einwirkungen des ungepaarten  $3d$ -Elektrons so beeinflusst, dass die Spindichte am Ort des  $\text{V}$ -Kerns ungleich Null wird. Die oben erwähnte Abnahme der HFS-Aufspaltung mit zunehmender Elektronendonorkapazität der Liganden wird durch die Annahme verständlich, dass die inneren  $s$ -Orbitale des  $\text{V}^{4+}$  durch die bei der Verbindungsbildung von den Liganden auf das  $\text{V}^{4+}$  delokalisierten Elektronen gegen die Einwirkungen des ungepaarten Elektrons abgeschirmt werden. Die in Tabelle 3 aufgeführten Ergebnisse weisen nun darauf hin, dass der Beitrag der Koordinationsstellen  $\text{L}_1$ – $\text{L}_4$  zu dieser Abschirmung nur von den chemischen Eigenschaften der koordinierenden Atomgruppen und nicht von der weiteren Struktur der chelatbildenden Molekeln abhängig ist. Diese Beobachtung dürfte auch für die Planung weiterer systematischer Untersuchungen der Zusammenhänge zwischen den Parametern der ESR.-Spektren und der Struktur von  $\text{VO}^{2+}$ -Komplexmolekeln von Interesse sein.

Der STIFTUNG FÜR STIPENDIEN AUF DEM GEBIETE DER CHEMIE danke ich für die Gewährung eines Stipendiums. Meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. S. FALLAB danke ich für viele wertvolle Ratschläge zur vorliegenden Arbeit und für das mir stets erwiesene Wohlwollen.

#### SUMMARY

Complex formation between vanadyl(IV) ion and Tiron, and sulfosalicylic acid respectively, has been investigated by means of electron paramagnetic resonance (e.p.r.) and optical spectroscopy. The 1:1- and 1:2-complexes are distinguishable by the position of the absorption maxima in the optical absorption spectrum as well as by the parameters of the e.p.r. spectrum. There is no evidence for the existence of stable hydroxo-complexes. The influence of the ligands on the vanadium nuclear hyperfine splitting constant in the e.p.r. spectrum is discussed in terms of spin polarization.

Institut für anorganische Chemie  
Universität Basel

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. WÜTHRICH, *Helv.* **48**, 779 (1965).
  - [2] H. M. McCONNELL, *J. chem. Physics* **25**, 709 (1956).
  - [3] L. G. SILLEN & A. E. MARTELL, *Stability of Metal-ion complexes*, London 1964.
  - [4] D. KEIVELSON & S. K. LEE, *J. chem. Physics* **41**, 1896 (1964).
  - [5] S. CHABEREK, R. L. GUSTAFSON, R. C. COURTNEY & A. E. MARTELL, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 515 (1959).
  - [6] C. J. BALLHAUSEN & H. B. GRAY, *Inorg. Chemistry* **1**, 111 (1962).
  - [7] A. S. FREEMAN & R. E. WATSON, *J. appl. Physics (Suppl.)* **32**, 118 (1961).
-