Farbe und Konstitution bei anorganischen Feststoffen, 11. Mitt.:

Die Lichtabsorption des oktaedrisch koordinierten Co²⁺-Ions in der Mischkristallreihe $Mg_{1-x}Co_xO$ und anderen oxidischen Wirtsgittern

Von

Dirk Reinen

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Dezember 1964)

Für das oktaedrisch koordinierte Co²⁺-Ion werden ein Termschema und Energiegleichungen für zwei charakteristische Dq/B-Werte angegeben und mit deren Hilfe aus den Spektren der Co²⁺haltigen Ilmenite MgTiO₃ und CdTiO₃¹ die Zuordnung des intensitätsstärksten Quartett—Dublett-Überganges (${}_{s}^{4}T_{1g} \rightarrow {}_{b}^{2}T_{1g}$) auf eindeutige Weise ermöglicht.

Weiter wird das spektrale Verhalten der $Mg_{1-x}Co_xO$ -Mischkristalle (0,05 $\leq x \leq 1,0$) in Abhängigkeit von der Co²⁺-Konzentration untersucht. Die Änderungen der Bandenintensitäten und des *Racah*-Parameters *B* werden wie in der analogen MgO—NiO-Mischkristallreihe² auf Spin—Spin-Wechselwirkungen der über Sauerstoff benachbarten Co²⁺-Ionen zurückgeführt.

The energy levels of the octahedrally coordinated Co^{2+} -ion and energy equations for two characteristic *B*-values are given, which allow to identify the quartet—doublet-transition $({}_{a}^{4}\text{T}_{1g} \rightarrow {}_{b}^{2}\text{T}_{1g})$ of the highest intensity from the spectrum of the Co^{2+} containing ilmenites MgTiO₃ and CdTiO₃¹.

In addition, the variation of the spectra of the $Mg_{1-x}Co_xO$ mixed crystals $(0.05 \le x \le 1.0)$ with the Co^{2+} concentration is investigated. The changes in the intensities of the absorption bands and of the *Racah*-parameter *B* are (as for the corresponding MgO—NiO-mixed crystals² interpreted as being caused by spin spin-interactions between Co^{2+} ions bonded to the same oxygen.

¹ O. Schmitz-DuMont und D. Grimm, Mh. Chem. 96, im Druck (1965).

² D. Reinen, 12. Mitt.: Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 82 (1965).

D. Reinen: Farbe und Konstitution bei anorganischen Feststoffen 731

1. Die Lichtabsorption des Co²⁺-Ions in oktaedrischer Koordination

Die Abb. 1 zeigt das für oktaedrisch koordiniertes Co^{2+} charakteristische Termschema und gibt die relativen energetischen Termlagen für zwei für Sauerstoff als Liganden charakteristische Dq/B-Werte bis etwa zur



B, C = Parameter der interelektronischen Abstoßung (Bezeichnung nach Racah) $<math>\lambda = \text{Spin}\text{--Bahn-Kopplungsparameter}$

* Für C/B-Werte um 4,5. (Die durchgezogenen Pfeile kennzeichnen die drei Quartett--Quartett-Übergänge, dem gestrichelten Pfeil entspricht die intensitätsstärkste Quartett--Dublett-Bande.) Grenze des sichtbaren Spektralbereichs. Die Gleichungen basieren auf einer expliziten Lösung der von *Tanabe* und *Sugano*³ angegebenen Energiematrizen für die Konfiguration d³ einschließlich sämtlicher Konfigurationswechselwirkungen. Die Spin—Bahn-Wechselwirkung wurde mit Ausnahme derjenigen zwischen den Spalttermen der beiden ${}^{4}T_{1g}$ -Terme lediglich in erster Ordnung angegeben.

Eine Verfeinerung des Termschemas durch die weitere Berücksichtigung von Nichtdiagonalelementen N in λ ist nur von Wichtigkeit für energetisch nahe beieinanderliegende Terme gleicher Symmetrie, zwischen denen numerisch große N existieren.

Eine solche Wechselwirkung z. B. eines Dubletts mit einem naheliegenden Quartett-Term über die Spin-Bahn-Kopplung hat nicht nur kleinere energetische Verschiebungen zur Folge, sondern beeinflußt auch die Intensitäten der an sich spin-verbotenen Banden erheblich, indem der betreffende Dublett-Term einen gewissen prozentualen Quartett-Charakter erhält, der das Übergangsverbot für den betreffenden Quartett-Dublett-Übergang lockert. Zwischen den im Bereich der Quartetterme liegenden Dubletts ${}_{2}^{4}E_{g}$, ${}_{2}^{2}T_{1g}$ und ${}_{4}^{2}T_{2g}$ sowie diesen Quartettermen bestehen nur verhältnismäßig kleine, oftmals sogar verschwindende Nichtdiagonalelemente in λ , so daß optische Übergänge zu diesen Dublett-Termen im allgemeinen — zumindest bei Zimmertemperatur nur schwierig zu entdecken sein sollten. Eine größere Übergangswahrscheinlichkeit ist lediglich für die Anregung nach Γ_{8} , Γ_{6} (${}_{6}^{2}T_{1g}$) zu erwarten, da eine beträchtliche Mischung mit den entsprechenden bei nur wenig geringerer Energie liegenden aus ${}_{6}^{4}T_{1g}$ hervorgehenden Spalttermen möglich ist.

Die Abb. 2 zeigt die Farbkurven von in MgO (NaCl-Struktur) (IV) Y2CaMg2Ge3O12 (Granatstruktur) (III) MgTiO3 (II) und CdTiO3 (IImenit-Struktur) (I)¹ anstelle von Mg²⁺ bzw. Cd²⁺ in die oktaedrische Position eingebauten Co²⁺-Ionen. Auffallend ist die deutliche Struktur der dritten Hauptbande, während die beiden ersten Hauptbanden keinerlei Aufspaltung erkennen lassen. Wie aus den Kurven (I) und (II) jedoch deutlich zu ersehen ist, gehört das bei 18 750 bzw. 18 600 cm⁻¹ zu beobachtende scharfe Teilmaximum nicht zum Übergang nach ${}_{\rm b}^4 T_{1g}$. Während der Ersatz des Mg²⁺ durch Cd²⁺ die fast ausschließlich Dq-abhängigen beiden ersten Hauptbanden um 1300 cm⁻¹ (~9,25 Dq) und 2700 cm⁻¹ (\sim 19,25 Dq) sowie das Hauptmaximum der dritten Hauptbande um 700 cm⁻¹ ($\sim 8.5 Dq + 14 B$) nach kleineren Wellenzahlen verschiebt, bleibt die Lage des fraglichen scharfen Maximums praktisch unverändert (Tab. 2). Es muß sich demnach um einen nicht - oder sehr wenig - Da-abhängigen Übergang handeln, für den - in Übereinstimmung mit den oben angestellten Intensitätsüberlegungen - nur der ⁴_bT_{1g}-Term in Frage kommen kann (Abb. 1). Da sich der Übergang zu diesem Dublett-Term praktisch innerhalb der Elektronenkonfiguration des

³ Z. B. J. S. Griffith, The Theory Of Transition Metal Ions, Cambridge Univ. Press 1961, S. 411; die entsprechenden Matrizen unter Einschluß der Spin-Bahn-Kopplung finden sich bei C.J. Eisenstein, J. chem. Physics 34, 1628 (1961). Vergl. auch A. D. Liehr, J. physic. Chem. 67, 1314 (1963).

Grundzustandes vollzieht, ist auch die Schärfe der betreffenden Bande verständlich. Die Spin—Bahn-Wechselwirkung zwischen den Γ_8 - sowie Γ_6 -Spalttermen von ${}_b^4T_{1g}$ und ${}_b^2T_{1g}$ hat kleinere energetische Verschiebungen von maximal wenigen hundert cm⁻¹ zur Folge. Auf ihre explizite Errechnung ist verzichtet worden.

Die Ligandenfeldparameter Dq und B des oktaedrisch koordinierten Co²⁺-Ions sollen im folgenden aus den Lagen der ersten Hauptbande und des höchsten Teilmaximums der dritten Hauptbande nach den in Abb. 1 angegebenen Gleichungen errechnet werden. Da die zweite Hauptbande, deren Anregung nahezu einen Zweielektronensprung bedeutet und die damit von geringer Intensität ist, oftmals nur als Schulter der ${}_{b}^{4}T_{1g}$ -Bande aufsitzt, erscheint diese Berechnungsgrundlage für Dq und B als die vernünftigste.

Da weniger daran gedacht ist, möglichst exakte Dq- und B-Werte zu errechnen — bei der Breite der bei Zimmertemperatur gemessenen Banden und gewissen Mängeln der Theorie (vgl. unten) ohnehin eine zweifelhafte Frage als die Änderungen dieser Parameter bei vergleichenden Betrachtungen verschiedener Systeme miteinander genauestens zu verfolgen, wurde diese allgemein anwendbare Methode zur Festlegung von Dq und B gewählt.

Obwohl die Banden im allgemeinen keine Spin—Bahn-Feinstruktur zeigen, wurden Spin—Bahn-Aufspaltungen in das Termschema der Abb. 1 aufgenommen, da die optischen Übergänge infolge der Aufspaltung des Grundzustandes nunmehr im wesentlichen vom tiefsten $\frac{4}{n}T_{1g}$ -Spaltterm — um 3,5 λ tiefer als der ohne Spin—Bahn-Kopplung errechnete Grundterm — ausgehen. Der Spin—Bahn-Kopplungsparameter wurde mit $\lambda = 150$ cm⁻¹ (für Co²⁺-Ionen in MgO beobachtet⁴) eingesetzt. Er liegt damit um ca. 15% tiefer als der für das freie Co²⁺-Ion gefundene, da λ ähnlich wie *B* und *C* eine Depression zeigt, wenn das betreffende Ion in ein Ligandenfeld gebracht wird.

Die Festlegung des C/B-Wertes macht gewisse Schwierigkeiten. Die Tab. 1 gibt in den Spalten 2 und 3 die Schwerpunktslagen⁵ der

Termbezeich- nung	Beobachtete Term- lagen (in cm ⁻¹)	Theoret. Termlagen	Angepaßte B- und C-Werte
4F	0	0	
4P	14 560	15 B	$B = 970 \text{ cm}^{-1}$
^{2}G	$16\ 510$	4 B + 3 C	$C = 4.3_5 B$
$^{2}\mathrm{P}$	19 620	9 B + 3 C	$C = 3.7_5 B$
${}^{2}\mathrm{H}$	22 230	9 B + 3 C	$C = 4, 6_5 B$
$^2_{a}D$	22 710	$\begin{cases} 20 B + 5C - \\ \frac{1}{193} B^2 + 8 BC + 4C^2 \end{cases}$	$C = 4, 1_5 B$
${}^{2}\mathrm{F}$	36 330	24B + 3C	C = 4,5 B

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete Termlagen für das freie Co^{2+} -Ion

⁴ W. Low, Physic. Rev. 108, 256 (1958).

 5 Der Schwerpunkt jeweils eines Multipletts wurde als das arithmetische Mittel der einzelnen mit der jeweiligen Entartung (2J + 1) multiplizierten beobachteten Multiplett-Termenergien ermittelt. Eine evtl. Wechselwirkung der Terme über die Spin—Bahn-Kopplung wurde als Größe zweiter Ordnung nicht berücksichtigt.

beobachteten Terme für das freie Co^{2+} -Ion⁶ und die entsprechenden theoretischen Termenergien in Einheiten der *Racah*-Parameter *B* und *C*. In Spalte 4 schließlich wurden die Gleichungen den beobachteten Bandenlagen angepaßt, wobei *C* willkürlich als Anpassungsparameter verwendet wurde, nachdem *B* aus der Lage des ⁴P-Terms berechnet worden war. Die *C/B*-Werte zeigen eine deutliche Streuung, wobei insbesondere der ²P-Term herausfällt. Offensichtlich sind die Parameter *B* und *C* für die verschiedenen Terme nur innerhalb gewisser Grenzen Konstanten. Die Ursachen werden in der Haupsache in den in den Gleichungen nicht enthaltenen Wechselwirkungen mit angeregten Termen außerhalb d⁷ gesucht. Da für die Lichtabsorption im sichtbaren Bereich nur die aus ²G und ²H hervorgehenden Kristallfeldterme interessieren (Abb. 1), soll mit einem *C/B*-Wert von 4,5 gerechnet werden.

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Bandenlagen für Co^{2+} -haltige oxidische Wirtsgitter (C = 4,5 B; $\lambda = 150$ cm⁻¹)

Termbe- zeichn.	Mg _{0,95} Co _{0,}	₀₅ 0 (IV)	$CaY_2Co_2Ge_8O_1$	2 (III) I	Mg _{0,9} Co _{0,1} Ti	0 ₃ (II)	Cd _{0,9} Co _{0,}	1TiO3 (I)
	Dq = 900 B = 810 Dq/B = 1,1) cm ⁻¹) cm ⁻¹ 1	$Dq = 835 ext{ c} \ B = 800 ext{ c} \ Dq/B = 1,04$	em ⁻¹ em ⁻¹ L	Dq = 705 B = 750 Dq/B = 0.94	6 cm ⁻¹) cm ⁻¹ 4'	Dq = 50 $B = 7'$ $Dq/B = 0$	35 cm ⁻¹ 75 cm ⁻¹ ,73
			Bandenlag	gen (in d	em ⁻¹)			
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
${}^4\mathrm{T}_{2\mathrm{g}}$ ${}^2_{\mathrm{a}}\mathrm{E}_{\mathrm{g}}$ ${}^4_4\mathrm{A}$	8 450 (02 17 000)	8450 8500 17450	7850	7 850 8 910 16 200	6 700 	$\begin{array}{c} 6\ 670 \\ 9\ 130 \\ 13\ 720 \end{array}$	5 400 10 700	$5\ 380\ 10\ 930\ 11\ 030$
$^{2}\mathbf{T}_{1g}$ $^{2}\mathbf{T}_{2g}$ $^{2}\mathbf{T}_{2g}$ $^{4}\mathbf{T}_{2g}$	19 500	15 730 16 150 19 510		$15\ 550 \\ 15\ 940 \\ 18\ 820$	13 300	$ \begin{array}{r} 10 120 \\ 14 640 \\ 14 950 \\ 17 020 \end{array} $	16 200	$ \begin{array}{r} 11 \\ 15 \\ 15 \\ 15 \\ 310 \\ 16 \\ 200 \end{array} $
${}^{b}_{b} {}^{1}{}^{1}{}^{g}_{b}$ ${}^{2}A_{1}{}^{g}_{1}$	(ca. 20 500)	20 100 22 620	(ca. 20 300)	19 800 21 850	18 750	18 740 19 800	18 520	$ \begin{array}{r} 18 770 \\ 18 940 \end{array} $

Tab. 2 gibt beobachtete und berechnete Bandenlagen für die vier Co^{2+} haltigen Oxide der Abb. 2. Weiter sind in Abb. 2 für die Verbindungen I und IV die berechneten Bandenlagen für alle Terme der Abb. 1 angegeben. Die Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Bandenlagen ist befriedigend. Sie könnte für niedrige Dq/B-Werte, wo der Übergang nach $^{4}A_{2g}$ freisteht und in seiner Lage genau festgelegt werden kann, durch Anpassung wesentlich verbessert werden. Wie bereits erwähnt, soll darauf verzichtet werden, da es auf ein auf alle Co^{2+} -haltigen oxidischen Verbindungen in gleicher Weise anwendbares Errechnungsverfahren für Dq und B ankommt. Von den Quartett—Dublett-Übergängen ist erwartungsgemäß nur derjenige

⁶ A. G. Shenstone, Canad. J. Phys. 38, 677 (1960).

nach ${}^{2}_{p}T_{1g}$ als scharfes Maximum oder als Schulter sichtbar, alle anderen werden nicht beobachtet. Die für die Verbindungen I und II beobachtete Schulter bei ca. 13 500 bis 14 000 cm⁻¹ (Abb. 2) kann keinem optischen Übergang zugeschrieben werden. Eine Diskussion soll zunächst zurückgestellt werden.



Die Farbkurven der Abb. 2 zeigen einen starken Intensitätsanstieg zum UV, der für die schlechte Ausbildung des kurzwelligsten Minimums für die Verbindungen III und IV mit ihrer bei relativ hohen Wellenzahlen liegenden dritten Hauptbande verantwortlich ist. Bei den Verbindungen I

und II ist dieser UV-Anstieg sauber von der relativ langwelligen dritten Hauptbande getrennt. Wie für die Co²⁺-haltigen Ilmenite gezeigt werden



konnte¹, führt er zu einer sehr breiten, strukturierten Elektronenübergangsbande von einer den Ligandenfeldbanden vergleichbaren Intensität.

2. Das System $Co_x Mg_{1-x}O$

In Abb. 3 sind einige Spektren von MgO-CoO-Mischkristallen zusammengestellt. Für die Kurve mit x = 0.7 ist eine genaue Bandenzuordnung gegeben. Auffallend sind einige Intensitätsveränderungen mit steigendem x. Das kurzwellige Minimum füllt sich fast völlig auf, die Schulter bei 16 000 cm⁻¹ sowie die erste Hauptbande erhöhen ihre Intensität relativ zur dritten Hauptbande und schließlich tritt der auf die dritte Hauptbande folgende Übergang nach ²_bT_{1g} immer stärker hervor. Gleichzeitig ist eine deutliche Verbreiterung der beiden Hauptbanden für x > 0,7festzustellen. Allem Anschein nach nimmt ähnlich wie im analogen $Ni_xMg_{1-x}O$ -Mischkristallsystem mit steigendem x die Intensität der Quartett-Dublett-Übergänge relativ zu der der Quartett-Quartett-Übergänge — besonders auffällig für x > 0.7 — zu^2 . Für die geschilderten Veränderungen wären demnach die im Bereich der ersten und zweiten Hauptbande liegenden Übergänge nach ${}_{a}^{2}E_{g}$ und ${}_{a}^{2}T_{1g}$ bzw. ${}_{a}^{2}T_{2\xi}$ sowie die auf die dritte Hauptbande folgenden recht dicht liegenden restlichen Dublett-Terme verantwortlich zu machen (vgl. Abb. 3). Als Ursache für diese Intensitätsverschiebungen ist ein Multiplizitätswechsel des Grundterms, durch antiferromagnetische Spin-Spin-Wechselwirkungen zwischen den über Sauerstoffliganden benachbarten Co²⁺-Ionen bedingt, in ähnlicher Weise wie für das analoge Ni²⁺-System beschrieben², anzunehmen. Diese Spin-Spin-Wechselwirkungen über verbindende Sauerstoffliganden als Brücken setzen eine Überlappung von Co2+-d-Orbitalen mit entsprechenden Sauerstoff-p-Bahnen, d. h. eine merkliche Co-O-Kovalenz, voraus. Eine derartige Verstärkung der Kovalenz mit steigendem Co²⁺-Einbau läßt sich in der Tat aus der Abnahme von B(Tab. 3) ablesen. Die eingeklammerten Werte sind unsicher, da in diesen

_					
_	x	Dq (in cm ⁻¹)	B (in cm ⁻¹)	Dq/B	Farbe
	0,05	900	810	1,11	blaßrosa
	0,1	895	810	$1,10_{5}$	blaßrosa
	0,2	885	805	1,10	rosa
	0,3	875	795	1,10	rosa
	0,5	860	790	1,09	rotviolett
	0,7	850	775	$1,09_{5}$	dunkelrotbraun
	0,9	(840)	(750)	(1, 12)	dunkelrotbraun
	1,0	(840)	(745)	(1,13)	dunkelrotbraun

Tabelle 3. Ligandenfeldparameter für die $Mg_{1-x}Co_xO-Mischkristalle$ (berechnet mit $\lambda = 150$ cm⁻¹)

Fällen die Lagen des ersten und dritten Hauptmaximums bereits durch die bei etwa gleichen Wellenzahlen liegenden Übergänge von ${}_{a}^{4}T_{1g}$ nach ${}_{a}^{2}E_{g}$ und ${}_{a}^{2}T_{1g}$ bzw. ${}_{a}^{2}T_{2g}$ mitbestimmt sein könnten.

Die geschilderten Intensitätswechsel sind nicht so eindeutig und stark ausgeprägt wie bei den $Ni_xMg_{1-x}O$ -Mischkristallen, wo sie für eine Zuordnung strittiger Quartett---Dublett-Übergänge verwendet werden konnten, da die Néel-Temperatur des CoO mit 291° K beträchtlich tiefer liegt als die des NiO mit 520° K. Messungen bei tiefen Temperaturen sollten auch in dem vorliegenden System ähnliche Schlüsse erlauben.

Die Kristallfeldstärke nimmt, der Aufweitung des Gitters bei der Substitution des Mg²⁺ durch das größere Co²⁺-Ion entsprechend, mit steigendem x ab. Die Dehnung des Gitters um etwa 0.04_5 Å⁷ läßt Dq um ca. 60 cm⁻¹ (Tab. 3) absinken. Eigentümlicherweise steigt Dq beim analogen Ersatz des Mg²⁺ durch Ni²⁺ nur um etwa 10 cm⁻¹ an², obwohl die Gitterkonstante bei dieser Substitution um etwa den gleichen Betrag — 0.04 Å⁷ — absinkt.

Ungeklärt bleibt die Ursache der bereits erwähnten Schulter bei 13 500 bis 14 000 cm⁻¹ (Abb. 2, III u. IV). Im System $\operatorname{Co}_{x}\operatorname{Mg}_{1-x}O$ wandert sie mit steigendem x zu kleineren Wellenzahlen, bis sie sich für x = 1 als Schulter im abfallenden Ast der ersten Hauptbande bei etwa 10 500 bis 11 000 cm⁻¹ findet. Bei $x \approx 0.6$ verschwindet sie im Minimum bei 12 bis 12 500 cm⁻¹, das sich in entgegengesetzter Richtung verschiebt. Es hat den Anschein, als ob sie durch die gegenseitige Überlagerung der drei breiten Hauptbanden zufällig mitbedingt ist, worauf auch ihre auffällig starke Lage-Abhängigkeit von den mit steigendem x beobachteten Intensitätswechseln dieser Banden hindeutet. Die mögliche Zuordnung zu den ${}_{a}^{2}T_{1g}$ und ${}_{a}^{2}T_{2g}$ -Übergängen⁸ erscheint sehr fraglich, da diese sich bei vernünftiger Parameterwahl bei etwa 3000 cm⁻¹ höheren Wellenzahlen berechnen.

3. Experimentelles

Die $Mg_{1-x}Co_xO$ -Mischkristalle wurden wie üblich aus Nitratlösungen hergestellt. Die durch Zersetzen der Nitrate erhaltenen feinen MgO—CoO-Oxidgemische wurden zu Pillen gepreßt und 30 Stdn. bei 1200° C im N₂-Strom gesintert. Die bräunlichen bis bräunlich-grauen Sinterprodukte wurden fein gemörsert und einer Vakuumbehandlung (10⁻³ bis 10⁻⁴ mm Hg) unterzogen. Hierbei wurden die Pulver 5 Stdn. bei 1100° C erhitzt, ehe auf Zimmertemp. abgekühlt wurde. In den so behandelten Kristallpulvern ließ sich jodometrisch kein Co(III) mehr nachweisen. Schon geringste Mengen dreiwertigen Kobalts verändern die Spektren — insbesondere für große x — außerordentlich stark. Das langwellige und in noch stärkerem Maße das kurzwellige Minimum füllen sich auf und die vorher klaren Farben der Pulver zeigen deutliche Brauntöne.

Die Darstellung der Verbindungen I, II, III ist an anderer Stelle beschrieben^{1, 8}.

Die Absorptionsspektren wurden nach der Reflexionsmethode mit einem Zeiss-Spektralphotometer (PMQ 2 mit 100-Punkt-Automatik) aufgenommen und sind charakteristische Farbkurven entsprechend der Schuster—Kubelka—

und sind charakteristische Farbkurven entsprechend der Schuster-Kubelka-Munkschen Beziehung log $k/s = \log \frac{(1-R_{\rm diff.})^2}{2R_{\rm diff.}} (R_{\rm diff.} = \frac{R}{R_0}$ ist der gegen-

⁸ D. Reinen, Z. anorg. allgem. Chem. 327, 238 (1964).

⁷ Dissertation H. Göβling, Univ. Bonn, 1957.

H. 2/1965] Farbe und Konstitution bei anorganischen Feststoffen 739

über einer geeigneten Vergleichssubstanz remittierte Bruchteil an Strahlung). Als Vergleichsstandards dienten die jeweiligen Wirtsgitter MgO, Y_2 Ca Mg₂Ge₃O₁₂, MgTiO₃ und CdTiO₃, um möglichst jede nicht durch das farbgebende Kation bedingte Absorption aus dem Spektrum auszuschalten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung von Sachbeihilfen und dem Institut für Instrumentelle Mathematik der Universität Bonn für die Benutzung der Rechenanlage IBM 7090 gedankt.

Berichtigung

In der 4. Mitt. von M.Spiteller-Friedmann und G.Spiteller (Mh. Chem. 96, Heft 1) soll der letzte Absatz, der auf S. 117 beginnt, folgendermaßen lauten:

Ein Ion der MZ 291 könnte aus dem Norlobelanidin, dessen MG 325 beträgt, nur durch Verlust eines oder mehrerer Teilchen von insgesamt 34 ME entstehen. Als Summe der Bruttoformeln kommen für diese Teilchen somit nur C_2H_{10} , CH_6O und H_2O_2 in Betracht. Die Abspaltung derartiger Teilchen ist aus energetischen Gründen nicht möglich. Auf Grund dieser Überlegungen ... (usw., wie auf S. 119).

In der fünften Zeile auf S. 119 soll statt "Massendifferenz von 50" stehen: Massendifferenz von 48.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, und Verein Österr. Chemiker, Wien I, Eschenbachgasse 9. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. —, Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Kuffner, Wien IX, Währinger Straße 38. Druck: Adolf Holzhauens Nachfolger, Wien VII, Kandlgasse 19-21.