

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Die Termschemata der d^1 - und d^2 -Elektronensysteme in achtfach koordinierten Komplexverbindungen der Symmetrie D_{4d}

Von

GÜNTER GLIEMANN

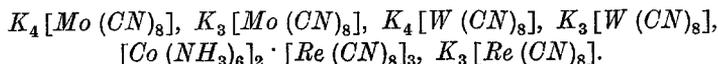
Die Term aufspaltung für d^1 - und d^2 -Ionen im elektrostatischen Feld von acht im Archimedischen Antiprisma angeordneten Liganden wird als Funktion der Ligandenfeldstärke berechnet. Wächst die Feldstärke im d^2 -Fall über einen bestimmten Wert, so wird ein 1A_1 -Term statt des 3E_2 Grundterm. Bei Oktozyanokomplexen findet man den dadurch geforderten Diamagnetismus, sowie gute Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Spektren.

The splitting of the energy levels of the free d^1 and d^2 ions in a field of eight ligands arranged in an Archimedean antiprism is calculated as a function of ligand field strength. If in the case of d^2 the field strength surpasses a certain value a 1A_1 term becomes the ground level instead of a 3E_2 one. The d^2 -octocyano-complexes are diamagnetic as postulated by this; calculated and experimental spectra are in good agreement.

La décomposition des états dégénérés des ions libres de configurations d^1 et d^2 dans le champ de huit ligands arrangés en antiprisme d'Archimède est calculée en fonction de la force de ce champ. Si pour le cas d^2 la force de champ dépasse une certaine valeur, un terme 1A_1 remplace un terme 3E_2 comme niveau fondamental. Le diamagnétisme qui en résulte se trouve réalisé dans les complexes octocyaurés; les spectres calculés sont en bon accord avec l'expérience.

A. Einleitung

In letzter Zeit waren die achtfach koordinierten Komplexverbindungen der Übergangsmetalle verschiedentlich Gegenstand experimenteller und theoretischer Untersuchungen. Insbesondere galt das Interesse den Oktozyano-Verbindungen [1]



Von erheblicher Bedeutung für das Verständnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Komplexverbindungen ist die Kenntnis ihrer geometrischen Struktur. Zunächst möchte man annehmen, die CN -Ionen seien an den Ecken eines Würfels angeordnet, in dessen Zentrum das Ion des Übergangsmetalles sitzt. Führt man jedoch eine Berechnung der klassischen elektrostatischen Wechselwirkungsenergie für diese Punktladungsanordnung aus, so findet man, daß ein solches System energetisch weniger stabil ist als ein System, in dem die Liganden die Ecken eines Archimedischen Antiprismas besetzen. Das Archimedische Antiprisma soll aus dem Würfel durch Drehung einer Würfelfläche um die zu ihr senkrechte Achse um $\pi/4$ hervorgehen.

KIMBALL [11] hat bereits 1940 auf der Grundlage der Paulingschen Theorie [14] entsprechende Überlegungen angestellt. Er zeigte, daß zur Realisierung der kubischen Struktur f -Zustände für die Konstruktion der Hybridbindungsfunktionen

herangezogen werden müssen: d^3fsp^3 , d^3f^4s . Bei der Struktur des Antiprismas liegt jedoch die energetisch günstigere Hybridbindungsfunktion d^5p^3 vor.

Auf Grund röntgenographischer Studien kamen HOARD und NORDSIECK [9] 1939 zu dem Schluß, daß das $[Mo(CN)_8]^{4-}$ -Ion im $K_4Mo(CN)_8$ eine dodekaedrische Struktur haben sollte. Neuere Untersuchungen der Raman- und Ultrarot-Spektren durch STAMMBEICH, SALA [17] und SCHLÄFER und WAGESTIAN [16] lassen es jedoch wahrscheinlicher erscheinen, daß — zumindest in wäßriger Lösung — die Struktur des Antiprismas mit der Symmetrie D_{4d} vorliegt.

Gestützt auf diese neueren Ergebnisse, sollen im folgenden die Termschemata von d^1 - und d^2 -Elektronensystemen für Ligandenfelder der Symmetrie D_{4d} berechnet und diskutiert werden.

B. Das Modell und die Näherung

Das Komplexion soll durch folgendes Modell (Fig. 1) repräsentiert werden: Im Zentrum eines *Archimedischen Antiprismas* liege ein positiver Ionenrumpf, der ein Coulombfeld erzeuge. In diesem Felde bewegen sich ein bzw. zwei d -Elektronen. Diese Bewegung werde durch Liganden gestört, die an den Ecken des Antiprismas sitzen und die durch axialsymmetrische Ladungsverteilungen beschrieben werden sollen. Die Symmetrieachsen dieser Ladungsverteilungen gehen durch das Zentrum des Antiprismas. Alle Liganden sollen äquivalent sein. Damit hat das System die *Symmetrie* D_{4d} .

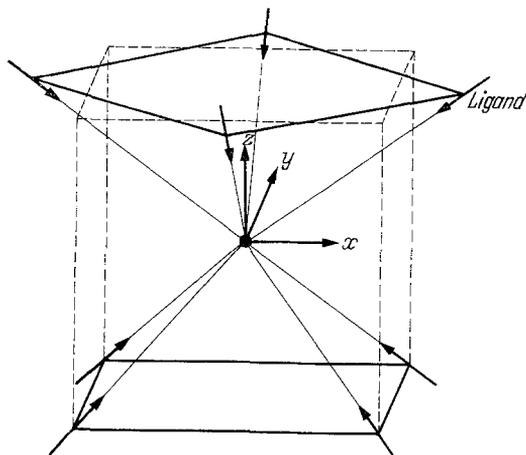


Fig. 1. Das Modell

Die Terme des d -Elektronensystems im Komplex sollen störungstheoretisch bestimmt werden

[2, 8, 10]. Als ungestörtes System betrachten wir ein bzw. zwei d -Elektronen, die sich unabhängig voneinander im Rumpffeld des Zentralions bewegen. Die dadurch definierten Energien (im d^2 -Fall handelt es sich um die Summe zweier Einelektronenenergien) sollen den Nullpunkt unserer Energieskala festlegen. Die Coulombwechselwirkung der d -Elektronen mit den Liganden und (im d^2 -Fall) die Coulombwechselwirkung der d -Elektronen untereinander fassen wir als Störung auf. Wechselwirkungen, die die Feinstruktur des Termsystems bestimmen, wie etwa die Spin-Bahn-Kopplung, lassen wir außer acht.

Demzufolge lauten die Störungsoperatoren

a) für das d^1 -System: $H' = v$

b) für das d^2 -System: $H' = v(1) + v(2) + 1/r_{12}$

$v(i)$ ist darin die potentielle Energie des i -ten d -Elektrons im Felde *aller* Liganden.

C. Gruppentheoretische Analyse der Term aufspaltung

In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat RANDIĆ [15] eine gruppentheoretische Analyse für Störfelder der Symmetrie D_{4d} gegeben. Die Ergebnisse, zu denen

RANDIĆ kommt, sind jedoch nach den Untersuchungen des Verfassers teilweise fehlerhaft. Es sollen deshalb die wesentlichen Schritte und Ergebnisse der Analyse hier nochmals kurz dargestellt werden.

Zur Punktgruppe D_{4d} gehört die folgende Charakterentafel:

	E	$2 S_8$	$2 C_4$	$2 S_8^3$	C_2	$4 C_2'$	$4 \sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	1
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	-2	0	0
E_2	2	0	-2	0	2	0	0
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	-2	0	0

Wendet man die Symmetrieoperationen der Punktgruppe D_{4d} auf die Kugelflächenfunktionen an, so findet man gemäß der Beziehung

$$\chi = \frac{\sin(L + 1/2)\varphi}{\sin\varphi/2}$$

die Charakterentafel

Operation	φ	χ^S $L=0$	χ^P $L=1$	χ^D $L=2$	χ^F $L=3$	χ^G $L=4$
E	0	1	3	5	7	9
$2 S_8$	$\pm 3\pi/4$	1	$1 - \sqrt{2}$	$1 - \sqrt{2}$	1	-1
$2 C_4$	$\pm \pi/2$	1	1	-1	-1	1
$2 S_8^3$	$\pm \pi/4$	1	$1 + \sqrt{2}$	$1 + \sqrt{2}$	1	-1
C_2	π	1	-1	1	-1	1
$4 C_2'$	π	1	-1	1	-1	1
$4 \sigma_d$	π	1	-1	1	-1	1

Beim Aufstellen dieser Charakterentafel wurde berücksichtigt, daß die hier auftretenden Kugelflächenfunktionen aus den Winkelanteilen wasserstoffähnlicher d -Funktionen hervorgehen (*gerade* Parität).

Die Ausreduktion der Darstellungen der Drehspiegelgruppe nach den Darstellungen der Punktgruppe D_{4d} liefert vermöge der beiden oben angegebenen Charakterentafeln das Zerfallsschema:

$$\begin{aligned} \Gamma(S) &= \Gamma(A_1) \\ \Gamma(P) &= \Gamma(A_2) + \Gamma(E_3) \\ \Gamma(D) &= \Gamma(A_1) + \Gamma(E_2) + \Gamma(E_3) \\ \Gamma(F) &= \Gamma(A_2) + \Gamma(E_1) + \Gamma(E_2) + \Gamma(E_3) \\ \Gamma(G) &= \Gamma(A_1) + \Gamma(B_1) + \Gamma(B_2) + \Gamma(E_1) + \Gamma(E_2) + \Gamma(E_3). \end{aligned}$$

D. Das d^1 -System

Das freie Ion mit einem d -Elektron liegt in einem fünffach entarteten 2D -Zustand vor. Zur Beschreibung dieses Zustandes wählen wir als Basis die im freien Ion energetisch gleichwertigen fünf wasserstoffähnlichen komplexen d -Funktionen $\varphi(m_l)$ [6]:

$$\varphi(0), \varphi(1), \varphi(-1), \varphi(2), \varphi(-2).$$

Wird nun das Ligandenfeld als Störung des freien Ions eingeschaltet, so spaltet der 2D -Zustand entsprechend den Ergebnissen des Abschnittes C auf:

$${}^2D \rightarrow {}^2A_1 + {}^2E_2 + {}^2E_3.$$

Der Zustand A_1 ist einfach, die Zustände E_2 und E_3 sind jeweils doppelt (zweifach entartet). Um die Lösung des Säkularproblems zu erleichtern, bilden wir aus der Basis der φ gleich solche Linearkombinationen, die sich gemäß den irreduziblen Darstellungen A_1 , E_2 und E_3 transformieren. Man sieht sofort, daß diese Linearkombinationen folgendermaßen lauten (wegen der Lage der Koordinatenachsen siehe Fig. 1):

$$\begin{aligned} {}^2A_1: d_{z^2} &= \varphi(0), \\ {}^2E_2: d_{x^2-y^2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi(2) + \varphi(-2)], \\ d_{xy} &= \frac{1}{i\sqrt{2}}[\varphi(2) - \varphi(-2)], \\ {}^2E_3: d_{xz} &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi(1) + \varphi(-1)], \\ d_{yz} &= \frac{1}{i\sqrt{2}}[\varphi(1) - \varphi(-1)]. \end{aligned}$$

Stellen wir mit diesen Funktionen die Säkulargleichung mit dem Störungsoperator \mathbf{v} auf, so finden wir, daß die fünfdimensionale Säkulardeterminante in fünf eindimensionale Probleme zerfällt. Man erhält die folgenden Störungsenergien [7]:

$$\mathbf{H}'({}^2A_1) = (0|\mathbf{v}|0) = -\frac{24}{27}G_4, \quad (1)$$

$$\mathbf{H}'({}^2E_2) = (2|\mathbf{v}|2) = -\frac{4}{27}G_4,$$

$$\mathbf{H}'({}^2E_3) = (1|\mathbf{v}|1) = +\frac{16}{27}G_4.$$

In Fig. 2 ist die Term aufspaltung für das d^1 -System aufgezeichnet. Die Gesamtaufspaltung Δ kann man ähnlich wie im Falle oktaedrischer Symmetrie durch

$$10 Ds = \frac{40}{27}G_4$$

ausdrücken. Der energetisch tiefste Zustand 2A_1 liegt dann um $6 Ds$, der Zustand 2E_2 um $1 Ds$ unter dem ungestörten Term. Der Term 2E_3 ist bezüglich des ungestörten Terms um $4 Ds$ labilisiert. Im d^1 -System sind also zwei $d \rightarrow d$ -Elektronenübergänge zu erwarten, deren Frequenzen sich wie 1:2 verhalten.

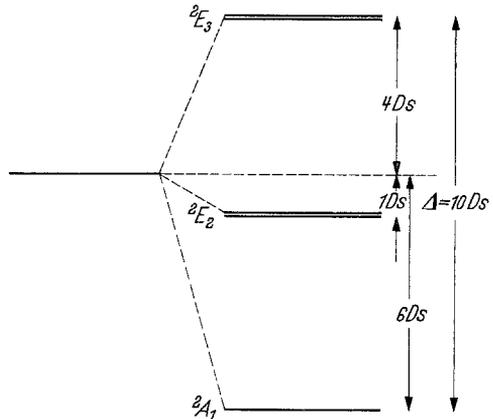


Fig. 2. Die Term aufspaltung des d^1 -Systems für Felder der Symmetrie D_{4d}

E. Das d^2 -System

Für das freie Ion findet man nach Einschalten der Elektronenwechselwirkung mit Hilfe der Slaterschen Theorie die folgenden Zustände und Elektronenwechselwirkungsenergien [4] W_e :

$$\begin{aligned} {}^1S: W_e({}^1S) &= F_0 + 14 F_2 + 126 F_4 = A + 14 B + 7 C, \\ {}^3P: W_e({}^3P) &= F_0 + 7 F_2 - 84 F_4 = A + 7 B, \\ {}^1D: W_e({}^1D) &= F_0 - 3 F_2 + 36 F_4 = A - 3 B + 2 C, \\ {}^3F: W_e({}^3F) &= F_0 - 8 F_2 - 9 F_4 = A - 8 B, \\ {}^1G: W_e({}^1G) &= F_0 + 4 F_2 + F_4 = A + 4 B + 2 C. \end{aligned}$$

Darin bedeuten die F_k die Slaterschen Radialintegrale und A, B, C die Racahschen Parameter [4]. Die zu den oben angegebenen Termen gehörenden

Tabelle 1. Die Linearkombinationen des d^2 -Systems für die Symmetrie D_{4d} Term 1G

Rasse	Linearkombination
1A_1	$\psi(0, 4, 0, 0)$
1B_1	$\psi(0, 4, 0, 4) - \psi(0, 4, 0, -4)$
1B_2	$\psi(0, 4, 0, 4) + \psi(0, 4, 0, -4)$
1E_1	$\psi(0, 4, 0, 3) + \psi(0, 4, 0, -3)$ $\psi(0, 4, 0, 3) - \psi(0, 4, 0, -3)$
1E_2	$\psi(0, 4, 0, 2) + \psi(0, 4, 0, -2)$ $\psi(0, 4, 0, 2) - \psi(0, 4, 0, -2)$
1E_3	$\psi(0, 4, 0, 1) + \psi(0, 4, 0, -1)$ $\psi(0, 4, 0, 1) - \psi(0, 4, 0, -1)$

Term 3F

3A_2	$\psi(1, 3, 1, 0)$
3E_1	$\psi(1, 3, 1, 3) + \psi(1, 3, 1, -3)$ $\psi(1, 3, 1, 3) - \psi(1, 3, 1, -3)$
3E_2	$\psi(1, 3, 1, 2) + \psi(1, 3, 1, -2)$ $\psi(1, 3, 1, 2) - \psi(1, 3, 1, -2)$
3E_3	$\psi(1, 3, 1, 1) + \psi(1, 3, 1, -1)$ $\psi(1, 3, 1, 1) - \psi(1, 3, 1, -1)$

Term 1D

Rasse	Linearkombination
1A_1	$\psi(0, 2, 0, 0)$
1E_2	$\psi(0, 2, 0, 2) + \psi(0, 2, 0, -2)$ $\psi(0, 2, 0, 2) - \psi(0, 2, 0, -2)$
1E_3	$\psi(0, 2, 0, 1) + \psi(0, 2, 0, -1)$ $\psi(0, 2, 0, 1) - \psi(0, 2, 0, -1)$

Term 3P

3A_2	$\psi(1, 1, 1, 0)$
3E_3	$\psi(1, 1, 1, 1) + \psi(1, 1, 1, -1)$ $\psi(1, 1, 1, 1) - \psi(1, 1, 1, -1)$

Term 1S

1A_1	$\psi(0, 0, 0, 0)$
-----------	--------------------

Die in der Tabelle 1 auftretenden Summen und Differenzen zweier ψ werden normierte Funktionen, wenn man sie mit dem Faktor $1/\sqrt{2}$ multipliziert.

Mehrelektronenfunktionen $\psi(S, L, M_S, M_L)$ wurden durch Linearkombination antisymmetrisierter Produkte von Einelektronen- d -Funktionen nach der Methode von GRAY und WILLS gebildet [3].

Wird nun als zweiter Anteil der Störung das Ligandenfeld eingeschaltet, so spalten die entarteten Terme des freien Ions im allgemeinen auf. Nach C gilt nämlich:

tretenden Koeffizienten a , b , c der Einelektronenintegrale ($i|v|i$) sind im zweiten Teil der Tab. 2 angegeben. Dort stehen in der ersten Spalte jeweils die beiden Terme, mit deren Zustandsfunktionen das Matrixelement gebildet wurde.

Die Ergebnisse, die man bei Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung erhält, sind in Fig. 4 graphisch dargestellt. Die Energien und der Para-

Tabelle 2. Die Koeffizienten der Integrale ($i|v|i$)

Term	Rasse der Funktionen	(0 v 0)	(1 v 1)	(2 v 2)
1G	1A_1	36/35	32/35	2/35
	1B_1	0	0	2
	1B_2	0	0	2
	1E_1	0	1	1
	1E_2	3/7	8/7	3/7
	1E_3	6/7	1	1/7
3F	3A_2	0	8/5	2/5
	3E_1	0	1	1
	3E_2	1	0	1
	3E_3	2/5	1	3/5
1D	1A_1	4/7	2/7	8/7
	1E_2	4/7	6/7	4/7
	1E_3	1/7	1	6/7
3P	3A_2	0	2/5	8/5
	3E_3	3/5	1	2/5
1S	1A_1	2/5	4/5	4/5
${}^1S, {}^1D$	1A_1	$-4/\sqrt{70}$	$-4/\sqrt{70}$	$8/\sqrt{70}$
${}^1S, {}^1G$		$12/5 \cdot \sqrt{14}$	$-16/5 \cdot \sqrt{14}$	$4/5 \cdot \sqrt{14}$
${}^1D, {}^1G$		$-24/14 \cdot \sqrt{5}$	$16/14 \cdot \sqrt{5}$	$8/14 \cdot \sqrt{5}$
${}^3P, {}^3F$	3A_2	0	4/5	$-4/5$
${}^3P, {}^3F$	3E_3	$\sqrt{6}/5$	0	$-\sqrt{6}/5$
${}^1D, {}^1G$	1E_3	$-\sqrt{6}/7$	0	$\sqrt{6}/7$
${}^1D, {}^1G$	1E_2	$2 \cdot \sqrt{3}/7$	$-4 \cdot \sqrt{3}/7$	$2 \cdot \sqrt{3}/7$

meter G_4 sind wieder in Einheiten B gemessen. Ebenso wurde wieder $C/B = 4,5$ gesetzt. Es ist sehr bemerkenswert, daß für Ligandenfeldstärken $G_4 < 30 B$ ein 3E_2 -Term Grundterm ist, das Komplexion also paramagnetische Eigenschaften zeigen sollte, daß jedoch für $G_4 \approx 30 B$ ein 1A_1 -Term den 3E_2 -Term überschneidet und zum Grundterm wird. Für starke Ligandenfelder sind also diamagnetische

Komplexionen zu erwarten. Da oberhalb und unterhalb der Ligandenfeldstärke, für die die Termüberschneidung stattfindet, die Multiplizität des Grundzustandes verschieden ist, sollten für große und für kleine Ligandenfeldstärken auch qualitativ recht verschiedene Elektronenspektren zu erwarten sein.

Für das Mo^{4+} zum Beispiel ist der Racah-Parameter B im Komplex etwa 450 cm^{-1} [13]. Das entspricht einer Termüberschneidung für $G_4 \approx 13500\text{ cm}^{-1}$. Die starken Felder, die bekanntlich durch CN^- -Liganden erzeugt werden, sollten deshalb für $[Mo(CN)_8]^{4-}$ einen diamagnetischen Grundzustand hervorrufen. Das ist in Übereinstimmung mit der Erfahrung [5, 12].

Zusammenfassung

Der fünffach entartete 2D -Term des freien d^1 -Systems spaltet in elektrostatischen Feldern der Symmetrie D_{4d} in drei Terme 2A_2 , 2E_2 und 2E_3 auf. Die Anregungsenergien aus dem 2A_2 -Grundzustand in die Zustände 2E_2 und 2E_3 verhalten sich wie 1:2. Das Maß der

Aufspaltung ist durch den Wert von G_4 bestimmt. Da für CN^- -Liganden starke Felder, also große G_4 -Werte zu erwarten sind, sollten vergleichsweise kurzwellige $d \rightarrow d$ -Übergänge beobachtet werden.

Die Terme 3F , 1D , 3P , 1G , 1S des freien d^2 -Ions spalten unter der Wirkung eines D_{4d} -Feldes gemäß der Fig. 4 auf. Für kleine Feldstärken ($G_4 < 30B$) liegt ein 3E_2 -Grundzustand vor, das Komplexion ist also paramagnetisch. Wächst die Feldstärke so weit an, daß G_4 größer als $30B$ wird, dann sinkt ein 1A_1 -Term unter den 3E_2 -Term und wird Grundterm. Das Komplexion hat dann diamagnetische Eigenschaften. Dieses anormale magnetische Verhalten ist bei Oktoacyanokomplexen realisiert.

In der anschließenden Veröffentlichung von KÖNIG [13] werden die Spektren einiger Oktoacyanokomplexe beschrieben und mit Hilfe der Ergebnisse dieser Arbeit diskutiert. Es zeigt sich gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Der Verfasser dankt Herrn Professor Dr. H. L. SCHLÄFER für anregende Diskussionen und Hinweise und Herrn Dr. E. KÖNIG für die Mitteilung seiner experimentellen Ergebnisse. Dem Direktor des Institutes, Herrn Professor Dr. H. HARTMANN, dankt der Verfasser für die bekannten großzügigen Arbeitsbedingungen.

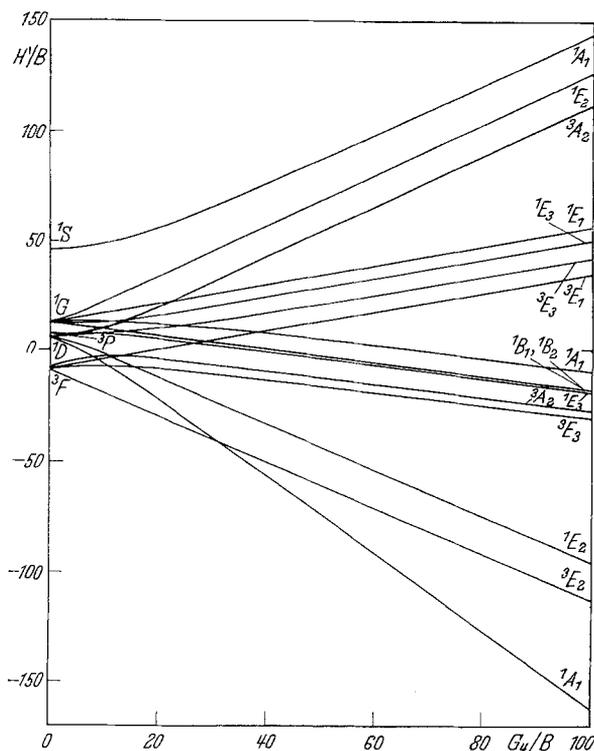


Fig. 4. Termschema des d^2 -Systems für D_{4d} mit Konfigurationswechselwirkung. $C/B = 4,5$

Literatur

- [1] Eine Zusammenstellung der bisher erschienenen Arbeiten über Oktocyanokomplexe geben PERUMAREDDI, J. R., A. D. LIEHR und A. W. ADAMSON (noch unveröffentlicht). Der Verfasser dankt Herrn Dr. E. KÖNIG für den Hinweis auf diesen als Preprint erschienenen Artikel.
- [2] BETHE, H. A.: Ann. Physik, 5. Folge, **3**, 133 (1929).
- [3] GRAY, N. M., u. L. A. WILLS: Physic. Rev., **38**, 248 (1931).
- [4] GRIFFITH J. S.: The Theory of Transition-Metal Ions, Cambridge Univ. Press, 1961.
- [5] GRIFFITHS J. H. E., J. OWEN u. I. M. WARD: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A, **219**, 526 (1953).
- [6] vgl. z. B. HARTMANN, H.: Theorie der chemischen Bindung. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1954, S. 53.
- [7] Wegen der Definition der Integrale $\langle i|v|i\rangle$ und G_k siehe HARTMANN, H. u. E. KÖNIG, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.], **28**, 425 (1961). Für die hier vorliegende Symmetrie D_{4d} verschwinden die Integrale $\langle i|v|k\rangle$ für $i \neq k$. Da weiterhin nur die Term aufspaltung und die relative Lage der Terme interessieren, sind die Integrale G_0 Null gesetzt worden. Ist das Antiprisma nicht durch bloße Drehung einer Würfel fläche aus dem Würfel hervorgegangen, sondern ist es längs der vierzähligen Symmetrieachse auch noch gedehnt oder gestaucht worden, dann sind allerdings die Integrale G_2 , die einer Dipolkomponente des Ligandenfeldes entsprechen, nicht mehr Null und müssen explizit berücksichtigt werden.
- [8] HARTMANN, H., u. H. L. SCHLÄFER: Z. physik. Chem., **197**, 116 (1951); Z. Naturforsch., **6a**, 754 (1951).
- [9] HOARD, J. L., u. H. H. NORDSIECK: J. Amer. chem. Soc., **61**, 2853 (1939).
- [10] ILSE, F. E., u. H. HARTMANN: Z. physik. Chem., **197**, 239 (1951); Z. Naturforsch., **6a**, 751 (1951).
- [11] KIMBALL, G. E.: J. chem. Physics, **8**, 188 (1940).
- [12] KLEMM, W., u. H. STEINBERG: Z. anorg. allgem. Chem., **227**, 193 (1936).
- [13] KÖNIG, E.: Theoret. chim. Acta, **1**, 23 (1962).
- [14] PAULING, L.: J. Amer. chem. Soc., **53**, 1367 (1931); **54**, 988 (1932).
- [15] RANDIĆ, M.: Croat. chem. Acta, **32**, 189 (1960).
- [16] SCHLÄFER, H. L., u. F. WAGGESTIAN: noch unveröffentlicht. Der Verfasser dankt den Herren für die Mitteilung ihrer experimentellen Ergebnisse.
- [17] STAMMREICH, H., u. O. SALA: Z. Elektrochem., **64**, 741 (1960); **65**, 149 (1961).
- [18] TANABE, Y., u. S. SUGANO: J. phys. Soc. Japan, **9**, 753, 766 (1954).

(Eingegangen am 23. April 1962)