

Triplettlöschung durch Chrom(III)-Komplexe*

H. F. WASGESTIAN** und G. S. HAMMOND

Gates and Crellin Laboratories of Chemistry, California Institute of Technology, Pasadena, California

Eingegangen am 1. Juni 1970

Quenching of Triplet-Triplet-Absorption by Chromium(III) Complexes

The quenching of triplet-triplet-absorption of aromatic hydrocarbons and eosine was studied by means of flash spectroscopy. Second order quenching constants of chromium complexes were found to range from $5.7 \cdot 10^6$ to $1.3 \cdot 10^9$ l mol⁻¹ sec⁻¹. The values depend on the charge of the chromium complex. Naphthacene triplet-triplet-absorption is not quenched by $K_3[Cr(CN)_6]$. The quenching mechanism is supposed to be a dipole-quadrupole-energy transfer.

Die Löschung der Triplet-Triplet-Absorption von aromatischen Kohlenwasserstoffen und von Eosin wurde blitzlichtspektroskopisch untersucht. Für die Löschkonstanten von Chromkomplexen wurden Werte von $5,7 \cdot 10^6$ bis $1,3 \cdot 10^9$ l Mol⁻¹ sec⁻¹ gefunden. Sie hängen von der Ionenladung des Chromkomplexes ab. Die Triplet-Triplet-Absorption von Naphthazenen wird von $K_3[Cr(CN)_6]$ nicht beeinflusst. Als Löschemechanismus wird Dipol-Quadrupol-Resonanz-Energieübertragung angenommen.

L'extinction de l'absorption triplet-triplet des hydrocarbures aromatiques et de l'éosine a été étudiée au moyen de la spectroscopie de flash. Les constantes d'extinction du second ordre des complexes du chrome ont été trouvées entre $5.7 \cdot 10^6$ à $1.3 \cdot 10^9$ l mol⁻¹ sec⁻¹. Les valeurs dépendent de la charge du complexe. L'absorption triplet-triplet du naphthacène n'est pas éteinte par $K_3[Cr(CN)_6]$. Le mécanisme d'extinction est sans doute un transfert d'énergie dipole-quadrupole.

Einführung

In den letzten Jahren beschäftigte sich H. L. Schläfer vornehmlich mit der Frage, von welchem angeregten Elektronenzustand aus Chrom(III)-Komplexe photochemisch reagieren. Da die durch organische Moleküle sensibilisierten Reaktionen von Chromkomplexen eine Möglichkeit bieten, diese Frage zu lösen, soll in dieser Arbeit die Kinetik der Wechselwirkung von organischen Molekülen im angeregten Tripletzustand mit Chrom(III)-Komplexen untersucht werden.

Eine Reihe von Übergangsmetallionen besitzen die Fähigkeit, Tripletzustände organischer Moleküle zu deaktivieren. Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Löschreaktion wurden für Aquo-Ionen in der Größenordnung von 10^6 bis 10^7 l/Mol · sec bestimmt [3, 14, 15, 16, 18]. Chelate ergaben höhere Werte von 10^9 l/Mol · sec [11].

Chromkomplexe eignen sich gut für eine Untersuchung des Löschvorganges, da sie in Lösung ausreichend stabil sind. Es können daher verschiedenartige Komplexionen präpariert werden, deren unterschiedliche spektroskopische und chemische Eigenschaften mit den erhaltenen Löschkonstanten verglichen werden können.

* Dem Andenken von Herrn Professor Hans-Ludwig Schläfer gewidmet.

** Forschungsstipendiat der Max-Kade-Stiftung, New York, gegenwärtige Anschrift: Institut für physikalische Chemie der Universität, D-6000 Frankfurt am Main.

Experimenteller Teil

Reagenzien: $[\text{Cr}(\text{en})_3](\text{ClO}_4)_3$ wurde aus $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ (Alfa inorganics, Beverley, Mass.) durch Fällung mit konz. HClO_4 hergestellt. $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ wurde aus KCN und Chromazetat [4] präpariert und an Al_2O_3 gereinigt. $\text{K}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ wurde aus dem korrespondierenden Ammoniumsalz erhalten, das aus NH_4SCN und $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ präpariert worden war [6a]. Chromhexaharnstoffchlorid wurde aus grünem Chromchlorid und Harnstoff hergestellt [6b] und zum Perchlorat umgefällt. $\text{Cis}[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde durch Einwirken von konz. HCl und $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ gewonnen [8], und $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$ wurde aus CrCl_2 und NH_4OH und anschließender Umsetzung zum Perchlorat erhalten [6c]. Die Reinheit der Substanzen wurde an den Absorptionsspektren überprüft.

Die handelsüblichen Sensibilisatoren wurden in den meisten Fällen umkristallisiert oder chromatographisch gereinigt. Anthrazen (Matheson, Coleman & Bell, reagent grade), Triphenylen (James Hinton, Valparaiso, Florida, zone refined) und Naphthazen (Eastman organic chemicals) wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Lösungsmittel: Abs. Äthanol (US Industrial chemicals) und Leitfähigkeitswasser (Chematics Research, Reseda, California) wurden nicht weiter gereinigt. Tetrahydro-2-methylfuran (Matheson, Coleman & Bell, chromatquality) wurde an Al_2O_3 chromatographiert und über LiAlH_4 destilliert.

Apparatur und Durchführung der Versuche: Die verwendete Blitzlichtphotolyse-Apparatur ist bereits an anderer Stelle beschrieben [12]. Die angewandte Blitzenergie betrug 400 J (bei 1 μF und 20 kV). Alle Proben wurden nach der Pump-Gefrier-Methode sorgfältig entgast. Nur frisch angesetzte Lösungen wurden für die Experimente benutzt und sofort nach dem Ansetzen entgast, um thermische Reaktionen der Chromkomplexe zu vermeiden. Wenn die Blitzlichtexperimente nicht unmittelbar nach dem Entgasen vorgenommen werden konnten, wurden die Proben im Tiefkühlfach eines Kühlschranks aufbewahrt.

Analyse der Abklingkurven

Triplettzustände werden in Lösung durch verschiedenartige Prozesse deaktiviert. Die zeitliche Änderung der Konzentration an Molekülen im Triplettzustand ist gegeben durch

$$-\frac{dc_T}{dt} = k_0 c_T + c_T \sum_i k_i c_i. \quad (1)$$

Dabei bedeutet c_i die Konzentration an einer wirksamen Löschesubstanz und c_T die Konzentration an Molekülen im Triplettzustand. Die Summe soll alle möglichen Löschesubstanzen umfassen einschließlich der Triplett-Triplett-Annihilation ($c_i = c_T$).

Vergleicht man zwei Lösungen (1 und 2), die sich nur durch eine löschende Komponente k_q unterscheiden, indem man die Differenz der zeitlichen Konzentrationsänderung beider Lösungen bei einer definierten Konzentration an

Triplettmolekülen bildet, erhält man:

$$\Delta = -\frac{1}{c_T} \left[\left(\frac{dc_{T2}}{dt} \right)_{c_T} - \left(\frac{dc_{T1}}{dt} \right)_{c_T} \right] = k_q c_q. \quad (2)$$

Am Oszillographen wird die durch den Blitz verursachte Änderung der Durchlässigkeit angezeigt. Wenn die Durchlässigkeit der Probe vor dem Blitz mit 100% angenommen wird und die Veränderung nur durch die Triplet-Triplettabsorption der organischen Komponente verursacht ist, dann entsprechen auf dem Oszillogramm Punkte gleicher Durchlässigkeit auch Punkten gleicher Triplettkonzentration.

Die Durchlässigkeit D hängt nach dem Lambert-Beerschen Gesetz von der Triplettkonzentration ab:

$$D = 10^{-\varepsilon_T l c_T} = 10^{-E_T}. \quad (3)$$

Es bedeutet l die Länge der Küvette, ε_T den dekadischen Extinktionskoeffizienten der Triplet-Triplettabsorption und E_T die Extinktion.

Gl. (2) kann mit Hilfe von Gl. (3) umgeformt werden zu

$$\Delta = -\frac{0,4343}{D \log D} \left[\left(\frac{dD_2}{dt} \right)_D - \left(\frac{dD_1}{dt} \right)_D \right] \quad (4)$$

und

$$k_q = \frac{\Delta}{c_q}. \quad (5)$$

Die Oszillogramme wurden mit einer Polaroidkamera aufgenommen und vergrößert nachgezeichnet. Die Steigungen der Abklingkurven bei zwei oder drei festgelegten Werten der Durchlässigkeit (gewöhnlich 50% und 70%, in einigen Fällen 85%) wurden graphisch bestimmt.

Ergebnisse

Aus der Steigung der Abklingkurven wurden die Löschkonstanten k_q nach Gl. (4 u. 5) berechnet. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle zusammengestellt. Mit Ausnahme des Systems Anthrazen- $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ war der Löscheffekt proportional der Konzentration an Chromkomplex (Fig. 1). Jedoch ist es möglich, daß in den anderen Fällen die beobachtete Linearität nur durch einen zu kleinen Konzentrationsbereich vorgetäuscht war. Daher sind in der Tabelle die verwendeten Konzentrationsbereiche ebenfalls aufgeführt. Die Löschung der Anthrazen-Triplet-Triplettabsorption durch $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ließ sich in dem Konzentrationsbereich von $4 \cdot 10^{-6}$ bis 10^{-4} Mol/l durch die Beziehung: $\Delta = 2,5 \cdot 10^6 \sqrt{c}$ darstellen (Fig. 1).

Wirkungslos blieb $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ auf die Triplet-Triplettabsorption von Naphthazenen. Bis zum Maximum der Löslichkeit von $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ ($5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l) war kein Effekt zu beobachten. Die Abklinggeschwindigkeit der Naphthazenen-Triplet-Triplettabsorption lag bei $5 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$. Eine Erhöhung um ein Fünftel des Wertes hätte erkannt werden können. Damit läßt sich eine obere Grenze für die Löschkonstante abschätzen: $k_q \leq 2 \cdot 10^5 \text{ Mol/l} \cdot \text{sec}$.

Tabelle. Konstanten der Triplettlöschung durch Chrom(III)-Komplexe

Organische Komponente		Lösungsmittel ^a	Chromkomplex		Löschkonstante
Bezeichnung (λ [m μ]) ^b	Konzentration [Mol/l]		Bezeichnung ^b	Konzentrationsbereich [Mol/l]	[l/Mol · sec]
Naphthazene (482)	$2 \cdot 10^{-5}$	30% THMF 40% Äthanol	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	$5 \cdot 10^{-3}$ e	$< 2 \cdot 10^5$
			$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	10^{-4} – $8 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^6$
			$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	$4 \cdot 10^{-4}$ – 10^{-3}	$5,9 \cdot 10^7$ $6,4 \cdot 10^{7d}$
Eosin (578)	10^{-5}	10^{-3} n NaOH	$[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^-$	$3 \cdot 10^{-5}$ – 10^{-4}	$5,6 \cdot 10^8$
			$[\text{Cr}(\text{ha})_6]^{3+}$	$5 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^6$
Anthrazene (436)	$2 \cdot 10^{-4}$	70% Äthanol	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	$6 \cdot 10^{-4}$ – $1,2 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^7$
			$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$	10^{-3} – $2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^7$
			$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	10^{-4} – $5 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^7$
Chrysen (578)	10^{-4}	7% THMF 60% Äthanol	$[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^-$	10^{-5} – $4 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^8$
			$[\text{Cr}(\text{ha})_6]^{3+}$	10^{-4} – $4 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^7$
			$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^8$
Naphthalin (415)	$8 \cdot 10^{-4}$	50% Äthanol	$[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^-$	$6 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^9$
			$[\text{Cr}(\text{ha})_6]^{3+}$	$2 \cdot 10^{-5}$ – $1,8 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^8$
			$[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$	$4 \cdot 10^{-6}$ – $8 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^8$
			$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^8$
			$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$	$2 \cdot 10^{-4}$ – 10^{-3}	$6,2 \cdot 10^7$
Triphenylen (428)	$1,6 \cdot 10^{-4}$	1% THMF 70% Äthanol	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	10^{-4} – 10^{-3}	$9,7 \cdot 10^6$
			$[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^-$	$2 \cdot 10^{-5}$ – 10^{-4}	$3,1 \cdot 10^8$
			$[\text{Cr}(\text{ha})_6]^{3+}$	$7 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^7$

^a Mischungen mit Wasser; die Angaben sind in Volumprozent; THMF = Tetrahydro-2-methylfuran.

^b ha = Harnstoff, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$; en = Äthylendiamin, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$.

^c Maximum der Löslichkeit in dem verwendeten Lösungsmittelgemisch.

^d In Gegenwart von 0,1 n LiCl.

^e Wellenlänge der Absorptionsmessung.

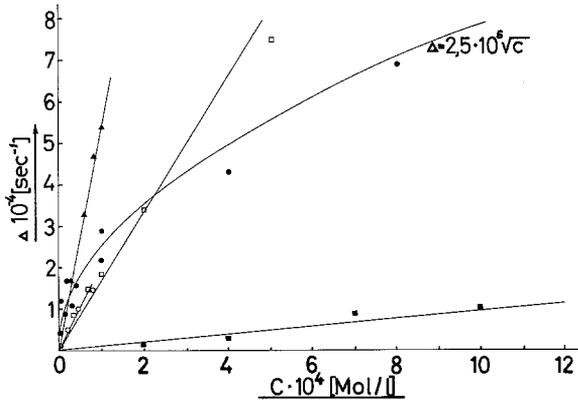


Fig. 1. Beschleunigung der Triplett-Desaktivierung durch zugesetzte Chromkomplexe.
 ▲ Anthrazen- $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^-$, ● Anthrazen- $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$, ■ Triphenylen- $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$,
 ○ Naphthalin- $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$, □ Naphthalin- $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$

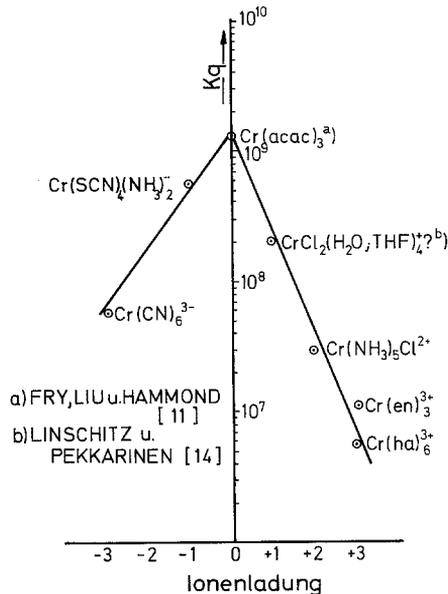


Fig. 2. Einfluß der Ionenladung auf die Löschgeschwindigkeit der Triplett-Triplett-Absorption von Anthrazen; acac = Acetylacetonat, THF = Tetrahydrofuran, en = Äthylendiamin, ha = Harnstoff

Die Größenordnung der erhaltenen Löschkonstanten ist wesentlich kleiner als für eine diffusionskontrollierte Reaktion (10^{10} l/Mol sec) erwartet wird. Daher kann das Zueinanderdiffundieren der Reaktionspartner nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen. Denn auch für die Annäherung von Ionen untereinander wurden Geschwindigkeitskonstanten in der Größenordnung 10^{10} l/Mol · sec gefunden [1, 2]. Für den Löschvorgang dürfte das Eindringen der organischen Komponente in die Solvathülle des Komplexions geschwindigkeitsbestimmend sein.

Dieser Vorgang wird umso stärker behindert, je dichter die das Komplexion umgebende Wolke von Lösungsmittelmolekülen und Gegenionen ist. Die Dichte ist umso größer, je höher das Komplexion geladen ist. In Fig. 2 sind die an Anthrazen gemessenen Konstanten sowie Daten aus der Literatur [11, 14] logarithmisch gegen die Ionenladung aufgetragen. Die Abhängigkeit von der Ionenladung erklärt den großen Unterschied in der Wirksamkeit der ungeladenen Chelate [11] gegenüber den meist geladenen Aquo-Ionen. Für die Triplettlöschung von Naphthalin ist diese Abhängigkeit nicht so deutlich ausgeprägt. Die Löschkonstanten sind auch bei dreifach geladenen Ionen sehr hoch.

Die in Fig. 2 angenommene Formulierung von $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O}; \text{THF})_4]^+$ ist unsicher. Linschitz und Pekkarinen [14] hatten grünes Chromchlorid in Tetrahydrofuran gelöst. Da dieses Chromchlorid das $\text{cis}[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ darstellt, dürfte auch in diesem Fall eine Dichlorverbindung vorgelegen haben, wobei möglicherweise komplexgebundenes Wasser gegen Tetrahydrofuran ausgetauscht worden ist.

Diskussion

Der Mechanismus der Triplettlöschung durch Übergangsmetallionen ist von vielen Autoren diskutiert worden. Porter und Wright [16] vermuteten, daß das magnetische Feld der Komplexionen das Spinverbot des Triplett-Singulett-Übergangs aufhebt und damit einen strahlungslosen Übergang katalysiert. Jedoch konnten sie in Lösung keine Beziehung zwischen dem magnetischen Moment der Metallionen und den Löschkonstanten finden. Ferner spricht das Fehlen eines Einflusses von $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ auf den Triplettzustand von Naphthalen gegen einen magnetischen Feldeffekt. Dagegen fanden Smaller, Avery und Remko [17] in glasartig erstarrter Lösung (Methanol-Wasser) die Löschwirkung von Übergangsmetallionen von dem magnetischen Moment abhängig. Es ist daher möglich, daß in Lösung diese Abhängigkeit nur durch Solvatations- und Diffusionseffekte überdeckt ist. Auffällig bleibt jedoch, daß Gd^{3+} bei Smaller *et al.* den größten Effekt zeigte, während Porter und Wright damit überhaupt keinen Löscheffekt finden konnten.

Banfield und Husain [3] wiesen darauf hin, daß alle Übergangsmetallionen, die als Löschesubstanzen bekannt sind, auch Elektronenzustände niedriger Energie besitzen¹. Binet, Goldberg und Forster [5] sowie Ohno und Kato [15] gelang der Nachweis der Energieübertragung von Triplettzuständen organischer Sensibilisatoren auf Chromkomplexe. Diese Autoren beobachteten das Auftreten einer sensibilisierten Phosphoreszenz des Chromkomplexes, während gleichzeitig die Phosphoreszenz der organischen Komponente geschwächt wurde.

Damit wird verständlich, weshalb die Naphthalen-Triplett-Triplettabsorption von Cr^{3+} nicht gelöscht wird. Denn nur Naphthalen besitzt von allen untersuchten Verbindungen eine Triplettenergie (10,3 kK), die niedriger als die tiefsten angeregten Elektronenzustände von Chrom(III)-Komplexen (12,5–15 kK) liegt.

Die Theorie der Energieübertragungsreaktion ist von Förster [9] und Dexter [7] entwickelt worden. Es werden Austausch-, elektrische Dipol-Dipol-, Dipol-Quadrupol- und Dipol-magnetische Dipolwechselwirkungen unterschieden.

¹ Die von ihnen beobachtete Unwirksamkeit von $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ ist sicherlich der Bildung von unlöslichem oder kolloidalem Chromhydroxid zuzuschreiben.

Für einen Austauschmechanismus wird verlangt, daß die Spinzustände von Energie-Donor und Akzeptor im Grundzustand und im angeregten Zustand paarweise gleich sind. Diese Forderung ist für die Wechselwirkung zwischen einem Molekül mit einer geraden Anzahl von Elektronen und einem mit einer ungeraden Anzahl nicht zu erfüllen. (Cr^{3+} hat im Grundzustand drei ungepaarte Elektronen.)

Eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist unwahrscheinlich, da die Elektronenübergänge innerhalb oktaedrischer Chromkomplexe als Dipolübergänge verboten und nur in Verbindung mit geeigneten Molekül-Schwingungen möglich sind [10]. Dagegen ist der Übergang $E_g \leftarrow A_{2g}$ als elektrischer Quadrupol-Übergang erlaubt [13]. Obwohl optische Quadrupol-Übergänge sehr wenig intensiv sind (Oszillatorenstärken $f = 10^{-8}$), eignen sie sich für Resonanzenergieübertragungen nur wenig schlechter als erlaubte Dipol-Übergänge. Die Wechselwirkung zwischen einem elektrischen Dipol und einem magnetischen Dipol ist auch für einen Resonanzmechanismus zu schwach [7]. Dipol-Quadrupol-Energieaustausch ist stärker als der Dipol-Dipol-Austausch von dem Abstand der reagierenden Moleküle abhängig. Dieser Effekt könnte den starken Einfluß der Solvation auf die Triplettlöschung erklären.

Wir danken der Max-Kade-Stiftung für finanzielle Unterstützung.

Literatur

1. Atkinson, G., Kor, S. K.: J. phys. Chem. **71**, 673 (1967).
2. — Petrucci, S.: J. phys. Chem. **70**, 3122 (1966).
3. Banfield, T. L., Husain, D.: Trans. Faraday Soc. **65**, 1985 (1969).
4. Bigelow, J. H.: Inorg. Synth. **2**, 203 (1964).
5. Binet, D. J., Goldberg, E. L., Forster, L. S.: J. phys. Chem. **72**, 3017 (1968).
6. Brauer, G.: Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 2. Auflage, a) p. 1204, b) p. 1190, c) p. 1185. Stuttgart: 1962.
7. Dexter, D. L.: J. chem. Physics **21**, 836 (1953).
8. Egashira, S.: Analytic. Chem. **33**, 1928 (1961).
9. Förster, T.: Ann. Physik **2**, 55 (1948).
10. Förster, L. S.: Transition Metal Chem. **5**, 1 (1969).
11. Fry, A. J., Liu, R. S. H., Hammond, G. S.: J. Amer. chem. Soc. **88**, 4781 (1966).
12. Herkstroeter, W. G., Hammond, G. S.: J. Amer. chem. Soc. **88**, 4769 (1966).
13. Herzberg, G.: Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. III, p. 134, Princeton, New Jersey: Van Norstrand 1966.
14. Linschitz, H., Pekkarinen, L.: J. Amer. chem. Soc. **82**, 2411 (1960).
15. Ohno, T., Kato, S.: Bull. chem. Soc. Japan **42**, 3385 (1969).
16. Porter, G., Wright, M. R.: Discuss. Faraday Soc. **27**, 18 (1959).
17. Smaller, B., Avery, E. C., Remko, J. R.: J. chem. Physics **42**, 2608 (1965).
18. Steel, C., Linschitz, H.: J. phys. Chem. **66**, 2577 (1962).

Dr. H. F. Wasgestian
 Institut für Physikalische Chemie der Universität
 BRD-6000 Frankfurt am Main, Deutschland
 Robert-Mayer Straße 11