

## Neue Forderungen für die Epitaxie: Die Reliefbedingungen

CHR. MENZEL-KOPP \*

(Z. Naturforschg. **21 a**, 1247—1251 [1966]; eingegangen am 22. April 1966)

The epitaxy of  $\text{Cu}_2\text{O}$  grown on copper crystal spheres by thermal oxidation is well known. Always one pair of  $\langle 110 \rangle$  directions in the metal and the oxide are parallel. The complicate epitaxial situation of the antiparallel orientation on the  $\langle 110 \rangle$  great circles is now established by two principles: The atomic relieve of a  $\{hhl\}$  plane consists of  $\{111\}$ ,  $\{001\}$  or  $\{110\}$  facets. Adjacent facets of metal and oxide must contain the same number of  $\langle 110 \rangle$  rows of metal atoms and the distance between  $\langle 110 \rangle$  rows in adjacent facets must not deviate more than 20%. An older rule was concerned with the distance of  $\langle 110 \rangle$  rows in the  $\{hhl\}$  planes. This rule is a consequence of the two principles but solely it is not sufficient.

Man kennt seit längerer Zeit als wichtigen Einfluß auf die Epitaxie die Übereinstimmung der Atomabstände in den Kristallgittern von Unterlage und Deckschicht. Von gewisser Bedeutung sind außerdem die Präparationsart der Unterlage, die Reaktionstemperatur und die Dicke der Deckschicht<sup>1-3</sup>. Die Auswahl der aufeinander aufwachsenden Flächen läßt sich daraus jedoch nicht in allen Fällen verstehen. Auch die Einführung eines Übermusters von Koinzidenzpunkten führte zu keiner befriedigenden Deutung. Für weitere Überlegungen empfiehlt es sich, ein einfaches System zu betrachten. Wir wählen die thermische Oxydation von Kupfer-Einkristallkugeln. Diese ist von MENZEL und seiner Gruppe einerseits<sup>4-8</sup> und von GWATHMEY, LAWLESS und Mitarbeitern andererseits<sup>9-11</sup> ausführlich untersucht. Man weiß, daß die Präparationsbedingungen hier die Orientierung des  $\text{Cu}_2\text{O}$  nicht empfindlich beeinflussen. Andererseits kennt man eine große Mannigfaltigkeit von Orientierungen, die zur Deutung auffordern. Durch die Form des Kupferkristalls — die Kugel — sind in einem einzigen Versuch alle denkbaren kristallographischen Orientierungen vorgegeben. Wir wollen uns bei unseren Betrachtungen noch weiter beschränken und nur die Verhältnisse auf dem  $\langle 110 \rangle$ -Zonenkreis betrachten.

Kupfer kristallisiert kubisch flächenzentriert. Im  $\text{Cu}_2\text{O}$  bilden die Cu-Atome ein gleiches, aber um

18% größeres Gitter. Die O-Atome bilden ein kubisch raumzentriertes Gitter mit dem Anfangspunkt  $1/4, 1/4, 1/4$ .

### Der experimentelle Befund

MENZEL fand an  $100 \mu$  dicken Schichten, daß es in erster Näherung nur zwei Typen von Orientierungen gibt: Die parallele Orientierung und die antiparallele  $\{111\}$ -Orientierung (kurz antiparallele Orientierung genannt). In der parallelen Orientierung liegen alle Ebenen des  $\text{Cu}_2\text{O}$  parallel zu gleich indizierten Ebenen des Cu. Bei den antiparallelen Orientierungen liegen jeweils ein Paar von  $\{111\}$ -Ebenen parallel, aber in Zwillingsstellung; d. h., das Gitter des  $\text{Cu}_2\text{O}$  ist gegenüber dem des Cu um  $180^\circ$  um diejenige  $\langle 111 \rangle$ -Richtung gedreht, die in der Nähe der Oberflächennormalen liegt. In beiden Orientierungen sind stets die  $\langle 110 \rangle$ -Ketten beider Gitter einander parallel. Diese Ketten sind am dichtesten mit Metallatomen besetzt.

Auf einer Cu-Einkristallkugel gibt es für die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristallite große zusammenhängende Bereiche einheitlicher Orientierung. Man kann ihre Grenzen sichtbar machen durch eine Ätzung mit KCN. Abb. 1 gibt ein Schema davon. Die großen weiß gezeichneten Bereiche um die  $\{111\}$ -Pole sind antiparallel orientiert; jeder Bereich liegt antiparallel bezüglich

\* Braunschweig, Kasernenstr. 32.

<sup>1</sup> A. NEUHAUS, Fortschr. Mineral. **29/30**, 136—296 [1950/51].

<sup>2</sup> H. SEIFERT in GOMER and SMITH, Structure and Properties of Solid Surfaces, Chicago University Press 1953, S. 318 bis 383.

<sup>3</sup> D. W. PASHLEY, Advan. Phys. **5**, 173—240 [1956]; **14**, 327 bis 416 [1965].

<sup>4</sup> E. MENZEL, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. **1946**, S. 91.

<sup>5</sup> E. MENZEL, Ann. Phys. (6) **5**, 163 [1949].

<sup>6</sup> G. JELLINEK, Z. Krist. **110**, 335, 367 [1958].

<sup>7</sup> E. MENZEL, W. STÜSSEL u. CHR. MENZEL-KOPP, Z. Naturforschg. **12 a**, 404 [1957].

<sup>8</sup> G. KRAUSE, Dissertation Braunschweig 1965.

<sup>9</sup> K. R. LAWLESS u. A. T. GWATHMEY, Acta Met. **4**, 153 [1956].

<sup>10</sup> A. T. GWATHMEY u. K. R. LAWLESS in H. C. GATOS, The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors, John Wiley & Sons Inc., New York 1960, p. 483.

<sup>11</sup> K. R. LAWLESS u. D. F. MITCHELL, Processus de nucléation dans les réactions des gaz sur les métaux et problèmes connexes, Editions du C.N.R.S., Paris 1965, p. 39.



des  $\{111\}$ -Pols, der in seiner Mitte liegt. Innerhalb kleiner Rhomben um die  $\{110\}$ -Pole, deren Größe empfindlich von den Präparationsbedingungen abhängt, tritt die parallele Orientierung auf (punktiert).

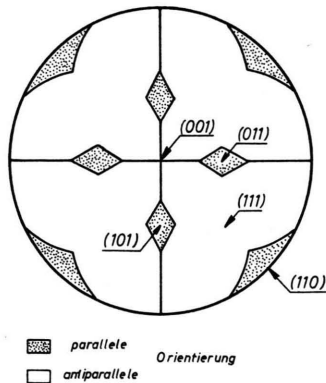


Abb. 1. Orientierungen des  $\text{Cu}_2\text{O}$  auf Cu. (Nach <sup>4</sup>.)

Dies Schema gilt, wenn die Cu-Kugel eine glatte Oberfläche hatte. Man erreicht sie durch chemische „Blankbeize“, durch elektrolytische Politur oder, am saubersten, als „unberührte Oberfläche“ <sup>12–14</sup>. Hat eine chemische Ätzung vor der Oxydation Facetten auf dem Kupfer freigelegt, so bestimmen diese die Epitaxie.

LAWLESS fand die gleichen Epitaxiegesetze an Schichten von einigen 100 Å Dicke. Die hier parallel genannte Orientierung nennt er Orientierung „1“ <sup>11</sup>, die antiparallele Orientierung „2–4“. Die Unterschiede zwischen 2, 3 und 4 sind gering und für unsere Überlegungen zu vernachlässigen.

Auf der ursprünglich glatten Kugel sind die antiparallelen Bereiche am größten. Abb. 2 zeigt, welche Ebenen dabei aufeinander aufwachsen. Auf der Abszisse sind die Oberflächen des Cu angegeben, auf der Ordinate die dazu parallelen Flächen des  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Maßstab ist der Winkel gegen (111). Das Koordinatennetz gibt die Lage niedrig indizierter Ebenen an. Jeder Schnittpunkt stellt ein Ebenenpaar von Cu und  $\text{Cu}_2\text{O}$  dar und damit eine mögliche Verknüpfung. Auf der punktierten Geraden liegen alle Ebenenpaare für parallelen Aufwuchs. Dieser soll uns

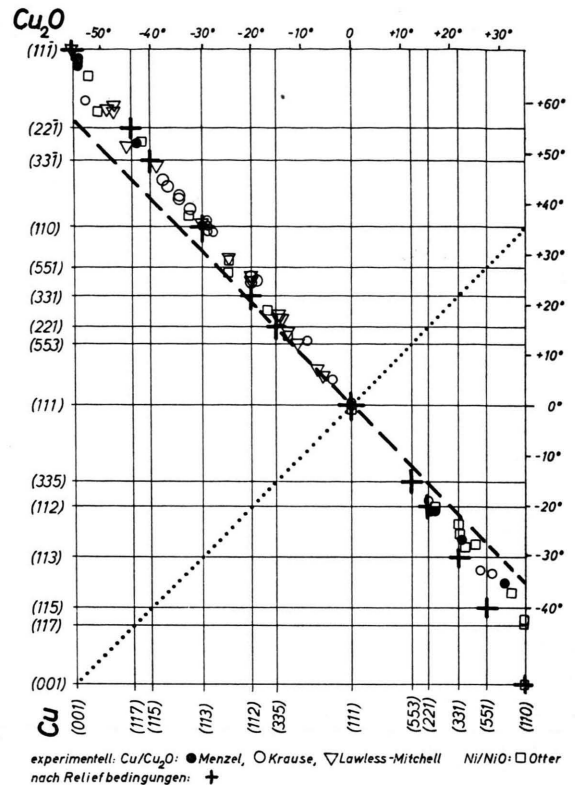


Abb. 2. Antiparallele (111)-Orientierung auf dem  $[110]$ -Zonenkreis.

hier zunächst nicht interessieren. Auf der gestrichelten Geraden liegen alle Ebenenpaare mit streng antiparallelem Aufwuchs. Die eingetragenen Zeichen geben Beobachtungen an  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  von MENZEL <sup>5</sup> und KRAUSE <sup>8</sup> (Schichtdicke einige 100 Å), sowie LAWLESS und MITCHELL <sup>11</sup> wieder. Weiter sind Beobachtungen am System  $\text{Ni}/\text{NiO}$  eingetragen, sie stammen von OTTER <sup>15, 16</sup>. Alle Beobachtungen liegen nahe an der gestrichelten Geraden des antiparallelen  $\{111\}$ -Aufwuchses. Sie weichen aber systematisch davon ab. Das  $\text{Cu}_2\text{O}$  ist also in diesem Bereich nicht streng einkristallin, sein Gitter zeigt vielmehr systematische Verkipnungen, die mit dem Abstand von den  $\{111\}$ -Polen anwachsen <sup>5</sup>.

MENZEL wies auf die Bedeutung der dichtest mit Metallatomen besetzten Ketten hin ( $\langle 110 \rangle$ -Ketten).

<sup>12</sup> E. MENZEL, *Optik* **10**, 407 [1953].

<sup>13</sup> E. MENZEL, W. STÖSSEL u. M. OTTER, *Z. Phys.* **142**, 241 [1955].

<sup>14</sup> E. MENZEL, *Rept. Progr. Phys.* **26**, 58 [1963].

<sup>15</sup> M. OTTER, *Z. Naturforsch.* **14 a**, 355 [1959].

<sup>16</sup> Nickel kristallisiert ebenfalls kubisch flächenzentriert; im  $\text{NiO}$  sind die Metallatome ebenso wie im  $\text{Cu}_2\text{O}$  kubisch flächenzentriert angeordnet. Das  $\text{NiO}$ -Gitter hat Steinsalz-Typ. Das Verhältnis der Gitterkonstanten von  $\text{NiO}$  und  $\text{Ni}$  beträgt 1,19 (für  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  1,18). Der Unterschied im O-Gitter ist offenbar nicht wesentlich für die Orientierung im antiparallelen Bereich.

In der  $[1\bar{1}0]$ -Zone, die wir hier betrachten, liegen diese Ketten stets in der Oberfläche. MENZEL fand: *Die Epitaxie ist besonders günstig, wenn die Abstände der  $\langle 110 \rangle$ -Ketten in den Kontaktebenen übereinstimmen. (Ketten-Abstands-Bedingung, Forderung 1).* Z. B. wächst auf  $\text{Cu}(113)$   $\text{Cu}_2\text{O}(110)$  auf; der Fehlpaß der  $[1\bar{1}0]$ -Ketten beträgt nur 1%. Auf  $\text{Cu}(001)$  wächst  $\text{Cu}_2\text{O}(11\bar{1})$ ; der Kettenfehlpaß beträgt 2%. Die Bedingung einer kleinen Abstands-differenz der dichtesten Ketten ist aber für höher indizierte Ebenen nicht hinreichend. Weitere Bedingungen werden im folgenden diskutiert.

### Die Reliefzahlen-Bedingung

Wenn höher indizierte Flächen atomar glatt sind, dann stellen sie doch ein Relief dar. Es ist gebildet aus Facetten der am dichtesten mit Atomen besetzten Ebenen  $\{111\}$ ,  $\{001\}$  oder  $\{110\}$ . Zur Beschreibung dieses Reliefs denke man sich einen Cu-Einkristall aufgebaut aus  $[1\bar{1}0]$ -Ketten. Ein Schnitt senkrecht dazu gibt das Muster der Abb. 3. Die

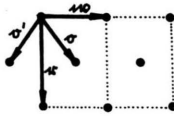


Abb. 3. Grundvektoren im Cu-Gitter, das aus  $[1\bar{1}0]$ -Ketten aufgebaut ist.  $(1\bar{1}0)$ -Schnitt.

kleinsten Abstände darin sind durch die „Grundvektoren“  $o$ ,  $o'$ ,  $w$  und  $r$  gegeben. Die Oktaeder-Ebenen der betrachteten Zone enthalten hiernach nur  $o$ - oder  $o'$ -Vektoren, die Würfebenen nur  $w$ -Vektoren und die Rhombendodekaeder-Ebenen nur  $r$ -Vektoren. Es ist zu beachten, daß diese Vektoren in den Grundflächen selbst liegen und nicht auf ihnen senkrecht stehen. Vektor  $o$  liegt in der  $(111)$ -Ebene, Vektor  $o'$  in der  $(11\bar{1})$ -Ebene. Es gilt:

$$r = o + o'.$$

Jede beliebige Fläche der betrachteten Zone kann mit diesen Grundvektoren charakterisiert werden,

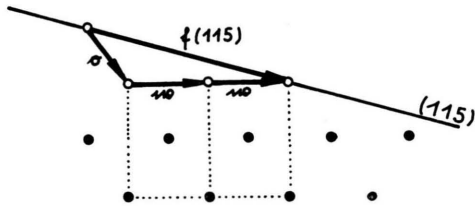


Abb. 4. Kettenvektor  $\bar{f}$  und Reliefkomponenten für  $(115)$ .

z. B. die  $(115)$ -Ebene (Abb. 4) mit einem  $o$ - und zwei  $w$ -Vektoren. Wir schreiben:  $\bar{f}(115) = o + 2w$ , oder allgemein

$$\begin{aligned}\bar{f}(hkl) &= m o + n w, \quad \text{bzw.} \\ &m o + n r, \quad \text{bzw.} \\ &m o + n o' .\end{aligned}$$

Wir führen folgende Bezeichnungen ein:

$o$ ,  $o'$ ,  $w$ ,  $r$ : Grundvektoren;  $f(hkl)$ : Kettenvektor der Ebene  $(hkl)$ ;  $m o$ ,  $n o'$ ,  $n w$ ,  $n r$ : Reliefkomponenten;  $m$ ,  $n$ : Reliefzahlen.

Für die Oberfläche  $(115)$  heißen also die Reliefkomponenten  $o + 2w$  und die Reliefzahlen sind  $1/2$ .

In Tab. 1 sind für die 12 Flächen mit den kleinsten Kettenvektoren die Reliefkomponenten angegeben. In gleichen Spalten sind Reliefkomponenten mit

$(hkl)$	1/0	1/1	1/2	1/3	Kontakt-Ebene des $\text{Cu}_2\text{O}$
001	$w$				$11\bar{1}$
117				$o + 3w$	$22\bar{1}$
115			$o + 2w$		$33\bar{1}$
113		$o + w$			110
112			$w + 2o$		331
335				$w + 3o$	221
111	$o$				111
553				$r + 3o$	335
221			$r + 2o$	$o' + 3o$	112
331		$o + r$	$o' + 2o$		113
551			$o + 2r$		115
110	$r$	$o + o'$			001

Tab. 1. Reliefkomponenten.

gleichen Reliefzahlen angeordnet. Betrachtet man nun in dem System  $\text{Cu}_2\text{O}$  auf Cu die vorhin beschriebenen Verwachsungen (vgl. Abb. 2 und Tab. 1 erste und letzte Spalte), so findet man: *Aufeinander aufwachsende Ebenen haben stets dasselbe Paar von Reliefzahlen.* Dies ist die *Reliefzahlen-Bedingung*, die *Forderung 2* für Epitaxie.

### Die Reliefpaß-Bedingung

In Tab. 2 sind in den ersten beiden Spalten solche Ebenen (*hhl*) von Cu und Cu<sub>2</sub>O angegeben, für die die Forderung 1 nach gleichen Kettenabständen innerhalb von 20% erfüllt ist. Die dritte Spalte enthält diesen Ketten-Fehlpaß  $[(|f_{Cu_2O}| - |f_{Cu}|)/|f_{Cu}|]$ . In der letzten Spalte ist mit Pluszeichen angegeben, ob die Verknüpfungen mit den in Abb. 2 dargestellten Beobachtungen verträglich sind. Man entnimmt ihr, daß diese Forderung nicht hinreicht. Zum Beispiel tritt die Verknüpfung Cu(335) mit Cu<sub>2</sub>O(115) nicht auf, obgleich die Kettenabstände auf 6% gleich sind. Berücksichtigt man die eben beschriebene Re-

1	2	3	4	5	6
Cu	Cu <sub>2</sub> O	Ketten-Fehlpaß	Relief-Zahlen-Bedingung	Relief-Paß-Beding.	beobachtet
001	111	2%	+	+	+
117	115	-14	-	+	-
	335	9	+	-	-
	221	-1	+	+	+
115	112	11	+	-	-
	331	-1	+	+	+
113	110	1	+	+	+
112	331	5	+	+	+
335	115	-6	-	-	-
	112	-12	-	+	-
	221	8	+	+	+
111	111	18	+	+	+
553	117	10	+	-	-
	335	1	+	+	+
	551	10	-	-	-
221	115	2	+	-	-
	112	-3	+	+	+
	331	-14	+	-	-
331	113	-10	+	+	+
551	117	18	-	-	-
	115	-14	+	+	+
	335	8	-	-	-
	221	-1	+	-	-
110	001	-17	+	+	+

Tab. 2. Prüfung der drei Epitaxie-Bedingungen.

liefzahlen-Bedingung (Forderung 2), so dürfen die in der vierten Spalte mit Minuszeichen bezeichneten Paare nicht auftreten. Das stimmt mit den Beobachtungen überein. Aber andere Paare, die hiernach noch auftreten dürften, werden ebenfalls nicht be-

Cu <sub>2</sub> O \ Cu	<i>o</i>	<i>w</i>	<i>r</i>
<i>o</i>	18	38	94
<i>w</i>	1	18	66
<i>r</i>	-28	-16	18

Tab. 3. Ketten-Fehlpaß für die Grundebenen in %.

obachtet, z. B. Cu(221)/Cu<sub>2</sub>O(115). Die Forderungen 1 und 2 sind demnach nicht hinreichend. Wir formulieren als *Forderung 3*: *Es müssen die Kettenabstände in den Ebenen der atomaren Facetten (Grundebenen) annähernd übereinstimmen (Reliefpaß-Bedingung)*.

In Tab. 3 ist der Fehlpaß der [110]-Kettenabstände zwischen Cu<sub>2</sub>O und Cu für die Grundebenen in % angegeben. Nehmen wir als Toleranzgrenze wieder 20% an, dann sind Verknüpfungen innerhalb des eingerahmten Bereichs zuzulassen. Damit ergibt sich in Tab. 2 die fünfte Spalte. Man erkennt, wenn auch diese Forderung erfüllt ist, dann wird Epitaxie beobachtet.

### Diskussion

Wir betrachten einige Beispiele: Zum System Cu(221)/Cu<sub>2</sub>O(112) gehören nach Tab. 1 die Kettenvektoren Cu(*r* + 2 *o*)/Cu<sub>2</sub>O(*w* + 2 *o*). Für beide Ebenen sind die Reliefzahlen 1/2, die Reliefzahlen-Bedingung ist erfüllt. Einander entsprechende Grundvektoren sind *r*<sub>Cu</sub> und *w*<sub>Cu<sub>2</sub>O</sub>, wie auch *o*<sub>Cu</sub> und *o*<sub>Cu<sub>2</sub>O</sub>. Sie haben nach Tab. 3 einen Fehlpaß von -16 bzw. +18%. Die Reliefpaß-Bedingung ist also auch erfüllt. Diese Verknüpfung tritt auf.

Andererseits gehören zum System Cu(221)/Cu<sub>2</sub>O(115) die Kettenvektoren Cu(*r* + 2 *o*)/Cu<sub>2</sub>O(*o* + 2 *w*). Die Reliefzahlen sind 1/2, Forderung 2 ist erfüllt. Einander entsprechende Grundvektoren sind *r*<sub>Cu</sub> und *o*<sub>Cu<sub>2</sub>O</sub>, bzw. *o*<sub>Cu</sub> und *w*<sub>Cu<sub>2</sub>O</sub>. Sie haben einen Fehlpaß von -28% bzw. +38%. Diese Verknüpfung erfüllt Forderung 3 nicht, sie wurde auch nicht beobachtet.

Auch für Systeme, bei denen der Kettenpaß der Hauptebenen nur für eine Facette schlechter als 20% ist, wurde keine Epitaxie gefunden. Zum Beispiel Cu(115)/Cu<sub>2</sub>O(112).

In Abb. 2 sind die nach den neuen Gesichtspunkten erlaubten Verknüpfungen mit einem Kreuz eingezeichnet. Zwischen Cu(001) und (111) (Abschn. 1) ist die Übereinstimmung mit den Experimenten



ausgezeichnet. Darüber hinaus wird die Übereinstimmung systematisch schlechter (Abweichung bis 20%). Im Abschnitt 1 heißen die Reliefvektoren  $\text{Cu}(m\text{v} + n\text{w})/\text{Cu}_2\text{O}(m\text{v} + n\text{v}')$ , der Ketten-Fehlpaß in den Grundebenen ist 18 und 1%; während im Abschnitt zwischen (111) und (110) die Reliefvektoren  $\text{Cu}(m\text{v} + n\text{r})/\text{Cu}_2\text{O}(m\text{v} + n\text{w})$  heißen und der Ketten-Fehlpaß +18 und -16% beträgt, also größer ist als in Abschnitt 1. Ob die schlechtere Übereinstimmung hieran liegt oder daran, daß der Kristall in der Nähe von (110) nicht die erwarteten atomaren Facetten bildet, kann noch nicht entschieden werden. Außerdem muß man bedenken, daß auf (110) und in seiner Nähe im allgemeinen der parallele Aufwuchs gefunden wird und nur ausnahmsweise der hier betrachtete antiparallele (siehe Abb. 1).

Für den parallelen Aufwuchs sind die drei genannten Forderungen selbstverständlich stets erfüllt. Der Kettenfehlpaß in den Kontaktebenen und auch in den Grundebenen ist 18%. Der antiparallele Aufwuchs ist ihm gegenüber bevorzugt, wenn der Kettenpaß deutlich besser ist (Fehlpaß kleiner als 10%, vgl. Tab. 2) und wenn außerdem die beiden Reliefbedingungen erfüllt sind.

Die Forderung 1 ist auch in den Forderungen 2 und 3 enthalten. Für den praktischen Gebrauch ist es aber bequem, sie beizubehalten.

Setzt man die Parallelität der  $\langle 110 \rangle$ -Ketten in den Kontaktflächen voraus, dann ist mit den drei beschriebenen Bedingungen die ganze Mannigfaltigkeit der Epitaxie von  $\text{Cu}_2\text{O}$  auf Cu auf dem  $\langle 110 \rangle$ -Zonenkreis deutbar.

## Negative Ionen durch Elektronenstoß an einigen organischen Schwefelverbindungen

K. JÄGER und A. HENGLEIN

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Berlin-Wannsee

(Z. Naturforschg. 21 a, 1251—1259 [1966]; eingegangen am 25. März 1966)

Negative ion formation by electron impact has been studied in hydrogen sulphide, methylmercaptan, phenylmercaptan, benzylmercaptan, allylmercaptan, dimethylthioether, dimethyldisulphide and diallyldisulphide. Appearance potentials, ionization efficiency curves and the kinetic energies of negative ions were measured by using a Fox ion source. The energies of various dissociative electron capture processes are discussed and electron affinities of some radicals of the types RS and  $\text{RS}_2$  are derived. Two chemical reactions of the  $\text{CH}_2\text{S}^-$  ion with dimethyldisulphide have been detected.

Bei Elektronenstoßversuchen an Schwefelwasserstoff, Merkaptanen, organischen Disulfiden und Sulfiden im Massenspektrometer sind meist positive Ionen beobachtet worden<sup>1-3</sup>. Lediglich im Falle des Schwefelwasserstoffs hat man  $\text{SH}^-$ - und  $\text{S}^-$ -Ionen gefunden<sup>4</sup>. Im folgenden wird über die Bildung negativer Ionen aus einigen organischen Schwefelverbindungen berichtet. Diese Untersuchungen erfolgten im Zusammenhang mit strahlenchemischen Experimenten über die Reaktionen freier Elektronen mit Schwefelverbindungen in organischen Gläsern bei tiefer Temperatur<sup>5</sup>. Es war dabei von Interesse, relative Wirkungsquerschnitte bzw. Geschwindig-

keitskonstanten für die Elektronenreaktionen in der Gasphase und im kondensierten Zustand zu vergleichen. Ferner war es wichtig, Auftrittspotentiale negativer Ionen zu messen, weil unter jenen Bestrahlungsbedingungen nur Elektronenreaktionen mit geringer Aktivierungsenergie ablaufen können.

### Methodisches

Die Untersuchungen wurden mit einem CH 4-Massenspektrometer der Atlas-Werke, Bremen, und einer von derselben Firma gelieferten Fox-Ionenquelle<sup>6</sup> durchgeführt. Zur Eichung der Energie der

<sup>1</sup> C. A. McDOWELL u. B. G. COX, J. Chem. Phys. **20**, 1496 [1952]; **22**, 946 [1954].

<sup>2</sup> J. L. FRANKLIN u. H. E. LUMPKIN, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1023 [1952].

<sup>3</sup> B. G. HOBROCK u. R. W. KISER, J. Phys. Chem. **66**, 1648 [1962].

<sup>4</sup> K. KRAUS, Z. Naturforschg. **16 a**, 1378 [1961].

<sup>5</sup> J. WENDENBURG, H. MÖCKEL, A. GRANZOW u. A. HENGLEIN, Z. Naturforschg. **21 b**, im Druck.

<sup>6</sup> R. E. FOX, W. M. HICKAM, D. J. GROVE u. T. KJELDAAS, Rev. Sci. Instr. **26**, 1101 [1955].