

Mikrowellenspektrum, Struktur und Dipolmoment von Trichlorsilan und Methyltrichlorsilan

M. MITZLAFF, R. HOLM und H. HARTMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforsch. 22 a, 1415—1418 [1967]; eingegangen am 31. Mai 1967)

The rotational spectrum of several isotopic species of HSiCl₃ and CH₃SiCl₃ was studied in the region from 8 to 40 Gc. From the derived rotational constants the following structural parameters were obtained using KRAITCHMAN's equations:

$$d_{\text{Si}-\text{H}} = (1.4655 \pm 0.0002) \text{ \AA}, \quad d_{\text{Si}-\text{Cl}} = (2.0118 \pm 0.0009) \text{ \AA}, \quad \angle \text{Cl-Si-Cl} = (110.60 \pm 0.25)^\circ.$$

Furthermore the constants for centrifugal distortion $D_J = (1.2 \pm 0.4)$ kc for HSiCl₃ and $D_J = (0.19 \pm 0.04)$ kc for CH₃SiCl₃, for the quadrupole coupling $e Q V_{zz} = +12.8$ Mc and the dipole moment $\mu = (0.86 \pm 0.01)$ D for HSiCl₃ and $\mu = (1.91 \pm 0.01)$ D for CH₃SiCl₃ were determined. The interaction of the overall-rotation with the internal rotation is discussed for CH₃SiCl₃, and the hindering barrier is estimated to be less than 200 cm⁻¹.

HSiCl₃ und CH₃SiCl₃ wurden zuerst von MOCKLER—BAILEY—GORDY¹ untersucht. Dabei blieben jedoch mehrere Fragen ungelöst. GORDY und Mitarbeiter gaben eine zu den beiden von ihnen gemessenen Rotationskonstanten passende r_0 -Struktur an. Durch die Beobachtung zusätzlicher Isotopenspezies lässt sich eine vollständige r_s -Struktur ermitteln. Da die Berücksichtigung der Quadrupolkopplung der drei Chlorkerne sowie der Effekte der Zentrifugalaufweitung und der leicht anregbaren Deformationsschwingungen der Si—Cl-Bindungen sehr schwierig ist, wurden diese bisher nicht betrachtet. Bei CH₃SiCl₃ kommt noch die Torsionsschwingung hinzu. Aus dem STARK-Effekt der intensivsten Rotationslinien kann das Dipolmoment der Moleküle errechnet werden.

I. Experimentelles

Die Messungen wurden mit einem STARK-Mikrowellenspektrographen im Bereich von 8 bis 40 GHz meist bei -75°C durchgeführt. Zur Modulation verwendeten wir eine 20 kHz Rechteckspannung. Bei der Aufnahme der Spektren reichten Feldstärken bis zu 300 V/cm aus. Die Linien der häufigsten Isotopenspezies waren sehr intensiv, so daß bei Drucken unter 10^{-3} Torr gearbeitet werden konnte. Die Linien der symmetrischen Spezies mit Si²⁹, Si³⁰ und C¹³ wurden im natürlichen Isotopenmisch gefunden.

DSiCl₃ ließ sich nach folgendem Verfahren (ähnlich²) mit fast quantitativer Ausbeute herstellen: Man leitet DCl (aus D₂SO₄ und gut getrocknetem NaCl) unter strengem Ausschluß von H₂O bei 300 bis 350 °C durch ein Glasrohr mit sorgfältig getrocknetem Siliciumpulver, dem etwa 12% CuCl₂ beigemischt waren.

¹ R. C. MOCKLER, J. H. BAILEY u. W. GORDY, J. Chem. Phys. 21, 1710 [1953].

Molekül	$J \rightarrow J'$	ν in MHz
HSi ²⁸ Cl ₃ ³⁵	3 → 4	19 780,88
	5 → 6	29 669,27
	6 → 7	34 613,35
	7 → 8	39 557,70
HSi ²⁸ Cl ₃ ³⁷	5 → 6	28 153,94
	6 → 7	32 845,84
	7 → 8	37 537,67
HSi ²⁹ Cl ₃ ³⁵	5 → 6	29 630,43
	6 → 7	34 568,73
	7 → 8	39 506,63
HSi ³⁰ Cl ₃ ³⁵	5 → 6	29 592,96
	6 → 7	34 524,84
	7 → 8	39 455,87
DSi ²⁸ Cl ₃ ³⁵	3 → 4	19 406,72
	5 → 6	29 110,14
	6 → 7	33 961,72
DSi ²⁸ Cl ₃ ³⁷	7 → 8	38 812,91
	6 → 7	32 253,90
	7 → 8	36 860,85
DSi ²⁹ Cl ₃ ³⁵	5 → 6	29 074,80
	6 → 7	33 921,16
	7 → 8	38 766,50
DSi ³⁰ Cl ₃ ³⁵	5 → 6	29 041,20
	6 → 7	33 881,26
	7 → 8	38 721,22
C ¹² H ₃ Si ²⁸ Cl ₃ ³⁵	4 → 5	17 697,50
	5 → 6	21 237,53
	7 → 8	28 316,25
C ¹² H ₃ Si ²⁸ Cl ₃ ³⁷	8 → 9	31 855,76
	9 → 10	35 395,15
	8 → 9	30 598,12
C ¹³ H ₃ Si ²⁸ Cl ₃ ³⁵	9 → 10	33 997,42
	8 → 9	31 343,76

Tab. 1. Absorptionsfrequenzen der symmetrischen Spezies.

Die in der auf -190°C gekühlten Vorlage aufgefangene Substanz wurde destilliert und die Probe mit dem Siedebereich 31 bis 33°C verwendet. Die Aufnahme eines Massenspektrums ergab einen Deuterierungsgrad von mehr als 99%.

² E. BRAUER, Handbuch der anorganischen präparativen Chemie, Band I, 613 ff., Enke Verlag, Stuttgart 1960.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Molekül	Übergang	v_{ber} in MHz	v_{gem} in MHz
$\text{HSi}^{28}\text{Cl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$	$6_{52} \rightarrow 7_{62}$	34058,13	34058,01
	$6_{42} \rightarrow 7_{52}$	33836,17	33836,11
	$6_{33} \rightarrow 7_{43}$	33973,80	33973,73
	$6_{43} \rightarrow 7_{53}$	33993,36	33993,50
	$6_{24} \rightarrow 7_{34}$	33999,06	33999,63
	$6_{15} \rightarrow 7_{25}$	34005,97	34006,97
	$6_{25} \rightarrow 7_{35}$	34005,98	
	$6_{52} \rightarrow 7_{62}$	33469,74	33468,78
	$6_{42} \rightarrow 7_{52}$	33246,22	33246,23
	$6_{33} \rightarrow 7_{43}$	33384,38	33384,30
$\text{HSi}^{28}\text{Cl}^{35}\text{Cl}_2^{37}$	$6_{43} \rightarrow 7_{53}$	33404,41	33404,19
	$6_{24} \rightarrow 7_{34}$	33410,04	33410,31
	$6_{15} \rightarrow 7_{25}$	33417,03	33417,03
	$6_{25} \rightarrow 7_{35}$	33417,04	
	$6_{52} \rightarrow 7_{62}$	33424,99	33425,08
	$6_{34} \rightarrow 7_{44}$	33368,30	33368,54
	$6_{33} \rightarrow 7_{43}$	33343,27	33343,35
	$6_{43} \rightarrow 7_{53}$	33362,27	33362,42
	$6_{25} \rightarrow 7_{35}$	33374,46	33374,32
	$6_{15} \rightarrow 7_{25}$	33374,47	
$\text{DSi}^{28}\text{Cl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$	$6_{06} \rightarrow 7_{16}$	33377,83	33377,38
	$6_{16} \rightarrow 7_{26}$	33210,14	33210,20
	$6_{52} \rightarrow 7_{62}$	32856,02	32856,08
	$6_{33} \rightarrow 7_{43}$	32774,18	32774,31
	$6_{43} \rightarrow 7_{53}$	32793,35	32793,48
	$6_{24} \rightarrow 7_{34}$	32798,77	32798,43
	$6_{15} \rightarrow 7_{25}$	32805,47	32806,65
	$6_{25} \rightarrow 7_{35}$	32805,48	
	$8_{72} \rightarrow 9_{82}$	31488,99	31489,84
	$8_{54} \rightarrow 9_{64}$	31406,85	31406,48
$\text{C}^{12}\text{H}_3\text{Si}^{28}\text{Cl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$	$8_{62} \rightarrow 9_{72}$	31262,17	31262,19
	$8_{53} \rightarrow 9_{63}$	31353,96	31354,32
	$8_{63} \rightarrow 9_{73}$	31410,24	31410,52
	$8_{44} \rightarrow 9_{54}$	31402,87	31403,82
	$8_{35} \rightarrow 9_{45}$	31414,46	31414,83
	$8_{45} \rightarrow 9_{55}$	31414,59	
	$8_{72} \rightarrow 9_{82}$	31069,24	31069,55
	$8_{54} \rightarrow 9_{64}$	30988,08	30987,73
	$8_{62} \rightarrow 9_{72}$	30843,68	30843,73
	$8_{53} \rightarrow 9_{63}$	30936,09	30936,08
$\text{C}^{12}\text{H}_3\text{Si}^{28}\text{Cl}^{35}\text{Cl}_2^{37}$	$8_{63} \rightarrow 9_{73}$	30991,22	30991,15
	$8_{44} \rightarrow 9_{54}$	30984,22	30985,10
	$8_{35} \rightarrow 9_{45}$	30995,62	30996,08
	$8_{45} \rightarrow 9_{55}$	30995,74	

Tab. 2. Absorptionsfrequenzen der unsymmetrischen Spezies.

Die gemessenen Frequenzen sind in den Tab. 1 und 2 zusammengefaßt, wobei die Werte für HSiCl_3 (z. Tl. korrigiert) aus ³ übernommen wurden. Die Frequenzen wurden besonders für den Übergang $6 \rightarrow 7$ sehr sorgfältig bestimmt und sind maximal 0,07 MHz ungenau. Die berechneten Frequenzen ergeben sich aus den Konstanten der Tab. 3.

II. Struktur

Aus den Rotationskonstanten der in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten Isotopenspezies läßt sich für Trichlorsilan nach der Methode von KRAITCHMAN ^{4, 5} eine vollständige r_s -Struktur ermitteln, und es stehen noch zusätzliche Kombinationen zur Fehlerbestimmung zur Verfügung.

Da in die Formeln nach KRAITCHMAN nur AI -Werte eingehen, ist es vorteilhaft, zur Strukturbestimmung nur Rotationskonstanten eines Überganges heranzuziehen; man braucht dann nicht die Effekte der

Molekül	$J \rightarrow J'$	A in MHz	B in MHz	C in MHz
$\text{HSi}^{28}\text{Cl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$	$6 \rightarrow 7$	2472,061	2388,281	1291,579
$\text{HSi}^{28}\text{Cl}^{35}\text{Cl}_2^{37}$	$6 \rightarrow 7$	2429,887	2346,346	1267,913
$\text{DSi}^{28}\text{Cl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$	$6 \rightarrow 7$	2425,489	2344,564	1288,391
$\text{DSi}^{28}\text{Cl}^{35}\text{Cl}_2^{37}$	$6 \rightarrow 7$	2384,497	2304,237	1267,143
$\text{HSi}^{28}\text{Cl}_3^{35}$	$6 \rightarrow 7$	2472,382		
$\text{HSi}^{28}\text{Cl}_3^{37}$	$6 \rightarrow 7$	2346,131		
$\text{HSi}^{29}\text{Cl}_3^{35}$	$6 \rightarrow 7$	2469,194		
$\text{HSi}^{30}\text{Cl}_3^{35}$	$6 \rightarrow 7$	2466,060		
$\text{DSi}^{28}\text{Cl}_3^{35}$	$6 \rightarrow 7$	2425,837		
$\text{DSi}^{28}\text{Cl}_3^{37}$	$6 \rightarrow 7$	2303,850		
$\text{DSi}^{29}\text{Cl}_3^{35}$	$6 \rightarrow 7$	2422,939		
$\text{DSi}^{30}\text{Cl}_3^{35}$	$6 \rightarrow 7$	2420,090		
$\text{C}^{12}\text{H}_3\text{Si}^{28}\text{Cl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$	$8 \rightarrow 9$	1767,842	1724,925	1300,318
$\text{C}^{12}\text{H}_3\text{Si}^{28}\text{Cl}^{35}\text{Cl}_2^{37}$	$8 \rightarrow 9$	1744,527	1701,674	1272,633
$\text{C}^{12}\text{H}_3\text{Si}^{28}\text{Cl}_2^{35}$	$8 \rightarrow 9$	1769,764		
$\text{C}^{12}\text{H}_3\text{Si}^{28}\text{Cl}_3^{37}$	$8 \rightarrow 9$	1699,896		
$\text{C}^{13}\text{H}_3\text{Si}^{28}\text{Cl}_3^{35}$	$8 \rightarrow 9$	1741,320		

Tab. 3. Rotationskonstanten zur Bestimmung der r_s -Struktur (ohne Berücksichtigung von Quadrupolkopplung und D_J).

Parameter	r_s	r_0	Röntgen ⁶	Elektronenbeugung ⁶
$d_{\text{H-Si}}$	[Å]	$1,4655 \pm 0,0002$	1,47	—
$d_{\text{Si-Cl}}$	[Å]	$2,0118 \pm 0,0009$	$2,021 \pm 0,002$	$1,98 \pm 0,02$
$d_{\text{Cl-Cl}}$	[Å]	$3,3079 \pm 0,0009$	3,299	$3,27 \pm 0,03$
Pyramidenhöhe				
SiCl_3	[Å]	$0,6324 \pm 0,0008$	0,673	$0,62 \pm 0,20$
$\angle \text{H-Si-Cl}$	($108,32 \pm 0,25$)°		109,55°	—
$\angle \text{Cl-Si-Cl}$	($110,60 \pm 0,25$)°	($109,36 \pm 0,25$)°	($111,5 \pm 1$)°	(110 ± 1)°

Tab. 4. Strukturparameter von Trichlorsilan.

³ R. HOLM u. M. MITZLAFF, Z. Naturforschg. **22a**, 288 [1967].⁴ J. KRAITCHMAN, Am. J. Phys. **21**, 17 [1953].⁵ C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. **29**, 864 [1958].⁶ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, System Nr. 15, Band Si-B, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959.

Zentrifugalaufweitung und Quadrupolkopplung, die für die asymmetrischen Spezies nicht untersucht wurden, zu berücksichtigen, da sie für alle Konstanten näherungsweise gleiche Beiträge liefern. Die für HSiCl₃ zugrunde gelegten Konstanten des 6 → 7-Überganges (8 → 9-Überganges für CH₃SiCl₃) befinden sich in Tab. 3. Die daraus errechneten r_s -Werte sind den r_0 -Werten aus¹ und Literaturwerten aus⁶ in Tab. 4 gegenübergestellt.

Da, wie COSTAIN⁵ gezeigt hat, $r_e < r_s < r_0$ ist, reproduziert die r_s -Struktur nicht die gemessenen Rotationskonstanten, sondern liefert größere Werte (z. B. B_s [HSi²⁸Cl₃³⁵] = 2477,133 MHz gegen B_0 = 2472,611 MHz). Die Übereinstimmung der r_s -Werte mit den Daten aus RÖNTGEN-Spektroskopie und Elektronenbeugung ist, wie aus der Tab. 4 ersichtlich, besser als bei den r_0 -Werten.

Bei CH₃SiCl₃ liegt das Si-Atom nur etwa 0,28 Å (gegenüber 0,52 Å bei HSiCl₃) vom Schwerpunkt entfernt, so daß eine Si²⁹/Si³⁰-Substitution nur eine sehr geringe Änderung in den Rotationskonstanten ergibt. Die zugehörigen Linien konnten nicht einwandfrei identifiziert werden, da sie von den STARK-Satelliten der Linien des Grundzustandes und des ersten angeregten Torsionszustandes von CH₃Si²⁸Cl₃ überdeckt werden. Dagegen wurde die Linie von C¹²H₃Si²⁸Cl₃³⁵ beobachtet. Eine Bestimmung der r_0 -Struktur bestätigt die Angaben von¹. Deuterierte Spezies zur r_s -Bestimmung sind noch zu vermessen.

III. Quadrupolkopplung und Zentrifugal-aufweitung

Von HSi²⁸Cl₃³⁵ wurde der Übergang $J = 1 \rightarrow 2$, $K = 1$ vermessen und mit dem theoretischen Spek-

trum von LONG-WILLIAMS-WEATHERLY⁷ verglichen. Es wurden zwei Linien bei 9889,80 und 9891,41 MHz gefunden. Da wegen der geringen Intensität bei Drucken von 6 bis $8 \cdot 10^{-2}$ Torr gearbeitet werden mußte, war die Aufspaltung nur schwach ausgeprägt. Wir möchten daher den daraus errechneten Wert

$$e Q V_{zz} = +12,8 \text{ MHz}$$

nur als Richtwert betrachten. Wegen der relativ intensiven Schwingungssatelliten wurden schwächere Linien des 1 → 2-Überganges nicht untersucht. Beim Übergang 2 → 3 war keine einwandfreie Aufspaltung zu beobachten. Nach der Theorie von WOLFE⁸ gehört die intensivste Hyperfeinstrukturkomponente eines Überganges $J \rightarrow J+1$ zu $K=1$ und $F = J+7/2 \rightarrow J+9/2$. Sein Ausdruck für die Frequenzverschiebung durch Quadrupolkopplung lautet:

$$\Delta\nu_Q = \beta(J) \cdot e Q V_{zz}$$

mit

$$\beta(J) = -0,75 \frac{(J+1)(J+2)+(4J+7)}{(2J+5)(2J+3)(J+2)(J+1)}.$$

Berücksichtigt man dies mit dem Wert $e Q V_{zz} = +12,8$ MHz, so erhält man die Rotationskonstanten in Tabelle 5 und für die Zentrifugalaufweitung einen Wert:

$$\begin{aligned} D_J &= (1,4 \pm 0,4) \text{ kHz} && \text{für HSiCl}_3, \\ D_J &= (0,19 \pm 0,04) \text{ kHz} && \text{für CH}_3\text{SiCl}_3. \end{aligned}$$

IV. Dipolmoment

Ein symmetrischer Kreisel ohne Quadrupolaufspaltung besitzt für $K \neq 0$ linearen STARK-Effekt, während die einzelnen Hyperfeinstrukturkomponen-

Molekül	B in MHz
HSi ²⁸ Cl ₃ ³⁵	2472,611
HSi ²⁸ Cl ₃ ³⁷	2346,229
HSi ²⁹ Cl ₃ ³⁵	2469,304
HSi ³⁰ Cl ₃ ³⁵	2466,171
DSi ²⁸ Cl ₃ ³⁵	2425,945
DSi ²⁸ Cl ₃ ³⁷	2304,012
DSi ²⁹ Cl ₃ ³⁵	2423,058
DSi ³⁰ Cl ₃ ³⁵	2420,142
C ¹² H ₃ Si ²⁸ Cl ₃ ³⁵	1769,798
C ¹² H ₃ Si ²⁸ Cl ₃ ³⁷	1699,917

Tab. 5. Rotationskonstanten unter Berücksichtigung von Quadrupolkopplung und D_J .

	E V/cm	$\Delta\nu$ MHz	μ D
	434,8	12,68	0,870
	543,5	15,66	0,859
	652,2	18,78	0,859
	760,9	21,50	0,843
	869,6	24,68	0,846

Tab. 6. Dipolmomentmessung am 2. STARK-Satelliten des 3 → 4-Überganges von HSi²⁸Cl₃³⁵.

	E V/cm	$\Delta\nu$ MHz	μ D
	652,2	24,07	1,928
	760,9	28,03	1,924
	869,6	31,99	1,920
	977,9	35,29	1,883
	1087,2	39,47	1,896
	1196,0	43,87	1,917
	1303,8	48,27	1,933

Tab. 7. Dipolmomentmessung am 4. STARK-Satelliten des 5 → 6-Überganges von C¹²H₃Si²⁸Cl₃³⁵.

⁷ M. W. LONG, Q. WILLIAMS u. T. L. WEATHERLY, J. Chem. Phys. 33, 508 [1960].

⁸ P. N. WOLFE, J. Chem. Phys. 25, 976 [1956].

ten quadratischen STARK-Effekt zeigen. Ist jedoch die Quadrupolaufspaltung wesentlich geringer als der Abstand der STARK-Satelliten, was in unseren Fällen für Übergänge mit $J > 3$ und Feldstärken $E > 300$ V pro cm sicher erfüllt ist, so erhält man wieder linearen STARK-Effekt. Die zu erwartende Hyperfeinstruktur der einzelnen Satelliten wurde nicht aufgelöst. Die Messungen wurden jeweils am intensivsten STARK-Satelliten ausgeführt, und zwar für HSiCl₃³⁵ beim Übergang 3 → 4 und für CH₃SiCl₃³⁵ beim Übergang 5 → 6. Die Frequenzablagen bei den verschiedenen Feldstärken befinden sich in den Tabellen 6 und 7. Als Mittelwert ergab sich:

$$\mu = (0,86 \pm 0,01) \text{ D} \quad \text{für HSiCl}_3$$

in guter Übereinstimmung mit⁹ und

$$\mu = (1,91 \pm 0,01) \text{ D} \quad \text{für CH}_3\text{SiCl}_3.$$

V. Schwingungen

Bei beiden Molekülen wurden neben den Linien im Schwingungsgrundzustand auch bei -75 °C mehrere intensive Linien gefunden, die auf leicht anregbare ($\omega \sim 200$ cm⁻¹) Deformationsschwingungen der Si-Cl-Bindungen zurückzuführen sind. Bei CH₃SiCl₃ röhren die intensivsten Linien auf der Seite tieferer Frequenzen der Linie des Grundzustandes von der Torsionsschwingung her. In¹⁰ wurde ge-

zeigt, daß jeder Torsionszustand aus drei Unterniveaus besteht, von denen für $K=0$ zwei zusammenfallen. Wenn eine leichte Gruppe (CH₃) gegen eine schwere (SiCl₃) Torsionsschwingungen ausführt, so ändert sich nach¹⁰ die Aufspaltung eines gegebenen Torsionszustandes nur wenig mit K . Deshalb bleiben die beiden für $K=0$ entarteten Unterniveaus dicht beieinander liegen für $K < 5$, und es sollten nur zwei Linien für jeden Torsionszustand beobachtet werden. Dies ist tatsächlich der Fall, jedoch ist beim ersten angeregten Zustand der Abstand der beiden Linien für CH₃SiCl₃³⁵ wesentlich größer als für CH₃SiCl₃³⁷. Den gleichen Unterschied des Aufspaltungsbildes beobachteten wir auch bei CH₃CCl₃, und wir wollen in einer späteren Arbeit genauer darauf eingehen. Aus dem Intensitätsverhältnis der Rotationslinie im Torsionsgrundzustand zu den beiden Linien im ersten angeregten Torsionszustand läßt sich das Hinderungspotential auf

$$V_3 < 200 \text{ cm}^{-1}$$

abschätzen.

Wir danken Herrn Dr. K. H. LEBERT für die Aufnahme der Massenspektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln zu Dank verpflichtet. — Ein Teil der Rechnungen wurde im Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, ausgeführt.

⁹ L. O. BROCKWAY u. I. E. COOP, Trans. Faraday Soc. **34**, 1429 [1938].

¹⁰ J. S. KOEHLER u. D. M. DENNISON, Phys. Rev. **57**, 1006 [1940].