

## Extrealeigenschaften von Kraftkonstanten

### II. Die Schwingungsformen eines Moleküls unter der Voraussetzung extremaler Kraftkonstanten

G. STREY und K. KLAUSS

Sektion Physik der Universität München

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1717—1720 [1968]; eingegangen am 14. August 1968)

Unter der Voraussetzung, daß ein Diagonalelement  $F_{ii}$  der Matrix  $\mathbf{F}$  des Potentialansatzes der Schwingungsbewegung eines Moleküls extremal ist, werden allgemeine Eigenschaften der Schwingungsformen, also der Matrix  $\mathbf{L}$  der Eigenvektoren der Säkulargleichung  $(\mathbf{GF}) \mathbf{L} = \mathbf{LA}$  abgeleitet.

Von verschiedenen Autoren sind in der letzten Zeit Extrealeigenschaften der Kraftkonstanten von Molekülen untersucht worden. So haben BECHER und BALLEIN<sup>1</sup> sowie STREY<sup>2</sup> empirisch gefunden, daß für die Moleküle  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{ClO}_2$  die zur Deformationsschwingung gehörende Symmetriekraftkonstante  $F_{22}$  innerhalb der Genauigkeit der experimentellen Daten mit dem Minimalwert ihres Wertebereiches zusammenfällt. Darüber hinaus haben STREY und KLAUSS<sup>3</sup> festgestellt, daß die aus der Bedingung  $F_{22} = \text{Min } F_{22}(\varphi)$  berechneten Kraftkonstanten dieser Moleküle außer den harmonischen Schwingungswellenzahlen  $\omega$  auch andere experimentelle Größen wie z. B. die Coriolis-Konstanten  $\zeta$  und die Trägheitsmomentendefekte  $\Delta$  innerhalb ihrer Genauigkeitsgrenzen gut wiedergeben.

Für die Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{H}_2\text{Se}$ , und nicht etwa allgemein für Hydride, wie PEACOCK und MÜLLER<sup>4</sup> schreiben, hat STREY<sup>2</sup> gefunden, daß die Symmetriekraftkonstante  $F_{11}$  der totalsymmetrischen Stretschwiegung innerhalb ihrer Lösungsmannigfaltigkeit maximal gewählt werden muß, um sie dem physikalisch zutreffenden Wert anzupassen. Dabei ist die Genauigkeit der harmonischen Wellenzahlen mindestens im Falle von  $\text{H}_2\text{O}$  hinreichend groß, siehe<sup>5</sup>, um zu entscheiden, daß für dieses Molekül die Bedingung  $F_{22} = \text{Min } F_{22}(\varphi)$  nicht in Frage kommt. Die Behauptung von PEACOCK und MÜLLER<sup>4</sup>, für große Werte von  $M_x/M_y$  in XY<sub>m</sub>-Molekülen würden alle von ihnen aufgezählten Approximationen gleich gut arbeiten, ist damit an diesem Beispiel

widerlegt. Aus dem Gesagten geht weiterhin hervor, daß es keinen Sinn hat, die Allgemeingültigkeit der Extremalbedingungen

$$F_{11} = \text{Max } F_{11}(\varphi) \quad \text{oder} \quad F_{22} = \text{Min } F_{22}(\varphi)$$

zu prüfen und eine Rangordnung ihrer Wahrheit aufzustellen, siehe<sup>4</sup>. Aus den Gln. (3) und (8) in<sup>2</sup>, die im übrigen den Spezialfall  $l_{12} = 0$  einschließen, folgt vielmehr, daß diese zwei Bedingungen nur dann gleichzeitig erfüllt sind, wenn  $C_{12} = 0$  ist, was praktisch nicht vorkommt. Ist also die eine Bedingung für ein Molekül erfüllt, so ist es die andere zwangsläufig nicht. Auch für Tetraeder-Moleküle, wie z. B.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CD}_4$ ,  $\text{SiH}_4$  und  $\text{SiD}_4$ , liegt die Deformationskraftkonstante  $F_{44}$  der  $F_2$ -Rasse im Bereich des Minimums ihres Wertebereiches. Für  $\text{CH}_4$  z. B. werden aber die Coriolis-Konstanten  $\zeta_3$  und  $\zeta_4$  von den extremalen Kraftkonstanten nicht befriedigend wiedergegeben, siehe Tab. 1, so daß die Extremalforderung  $F_{44} = \text{Min } F_{44}(\varphi)$  hier anscheinend nicht exakt erfüllt ist<sup>6</sup>. In allen bisher bekannten Fällen von Extrealeigenschaften der Kraftkonstanten eines Moleküls ist in einem  $2 \times 2$ -Block der Säkulargleichung eine Deformationsschwingung mit einer Stretschwiegung gekoppelt. Für lineare 3-atomige Moleküle, wie z. B. HCN, DCN, NNO und OCS, wo zwei Stretschwiegungen miteinander koppeln, konnten hingegen keine Extrealeigenschaften der Kraftkonstanten festgestellt werden<sup>7</sup>.

Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten stellt sich die Frage nach der Form der Matrix  $\mathbf{L}$  der Eigen-

<sup>1</sup> H. J. BECHER u. K. BALLEIN, Z. Phys. Chem. Frankfurt **54**, 302 [1967].

<sup>2</sup> G. STREY, Raman-Kolloquium, Magdeburg 1966. — G. STREY, J. Mol. Spectr. **24**, 87 [1967].

<sup>3</sup> G. STREY u. K. KLAUSS, Frühjahrstagung der DPG, Freudenstadt 1968.

<sup>4</sup> C. J. PEACOCK u. A. MÜLLER, Z. Naturforsch. **23 a**, 1029 [1968].

<sup>5</sup> W. S. BENEDICT, N. GAILAR u. E. K. PLYLER, J. Chem. Phys. **24**, 1139 [1956].

<sup>6</sup> K. KLAUSS u. G. STREY, 9th European Congress on Molecular Spectroscopy, Madrid 1967.

<sup>7</sup> G. STREY u. K. KLAUSS, Frühjahrstagung der DPG, Augsburg 1967.



	$\zeta_3$		$\zeta_4$	
	Beob.	Berech.	Beob.	Berech.
CH <sub>4</sub>	0,055 a	0,101	—	0,399
CD <sub>4</sub>	0,167 b	0,183	0,356 b	0,317
CT <sub>4</sub>	0,252 c	0,251	—	0,249
SiH <sub>4</sub>	0,046 d	0,046	—	0,454
SiD <sub>4</sub>	0,10 e	0,087	—	0,413

Tab. 1. Coriolis-Konstanten  $\zeta_3$  und  $\zeta_4$  von Tetraeder-Molekülen, berechnet aus der Extremalbedingung  $F_{44} = \min F_{44}(\varphi)$  im Vergleich zu experimentellen Werten. a R. S. McDowell, J. Mol. Spectr. **21**, 280 [1966]. b G. G. SHEPHERD u. H. L. WELSH, J. Mol. Spectr. **1**, 277 [1957]. c W. H. J. CHILDS, Proc. Roy. Soc. London **153**, 555 [1936]. d C. H. TINDAL, J. W. STRALEY u. H. H. NIELSEN, Phys. Rev. **62**, 151 [1942]. e J. H. MEAL u. M. K. WILSON, J. Chem. Phys. **24**, 385 [1956].

vektoren des Schwingungsproblems eines Moleküls unter der Voraussetzung von Extremeigenschaften der Kraftkonstanten.

Beschreibt man die Schwingungen des Kerngerüsts eines Moleküls durch die Säkulargleichung<sup>8</sup>

$$(\mathbf{G}\mathbf{F})\mathbf{L} = \mathbf{L}\mathbf{\Lambda}, \quad (1)$$

so ist die Eigenvektormatrix  $\mathbf{L}$  definiert durch die Transformation

$$\mathbf{S} = \mathbf{L}\mathbf{Q} \quad (2)$$

von sogen. inneren Symmetriekoordinaten  $\mathbf{S}$  auf Normalkoordinaten  $\mathbf{Q}$ , in denen die potentielle Energie der Schwingungen auf Hauptachsen ist:

$$2V = \tilde{\mathbf{Q}}\mathbf{\Lambda}\mathbf{Q}. \quad (3)$$

Die Spalten der Matrix  $\mathbf{L}$  stellen dabei durch die Gleichung  $\mathbf{L}\tilde{\mathbf{L}} = \mathbf{G}$  normierte Schwingungsbilder der einzelnen Normalkoordinaten dar.

In Teil I, l. c.<sup>2</sup>, wurde gezeigt, daß man die gesamte Mannigfaltigkeit von  $\mathbf{F}$ -Matrizen, die einen vorgegebenen Satz von Schwingungsfrequenzen  $\mathbf{\Lambda}$  des Moleküls beschreibt, gewinnen kann, indem man die Matrix  $\mathbf{L}$  in der Form

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_0\mathbf{C} \quad (4)$$

wählt, worin  $\mathbf{L}_0 = \mathbf{V}\mathbf{\Gamma}^{1/2}$  ist ( $\mathbf{V}$  = Matrix der Eigenvektoren,  $\mathbf{\Gamma}$  = Matrix der Eigenwerte von  $\mathbf{G}$ ) und  $\mathbf{C}$  eine beliebige orthogonale Matrix desselben Grades wie  $\mathbf{L}$  bedeutet. Es brauchen dabei nur Matrizen  $\mathbf{C}$  mit  $\det(\mathbf{C}) = +1$ , also reine Drehungen berücksichtigt zu werden. Bezeichnet man zur Abkürzung

$$\mathbf{L}^{-1} = \mathbf{A} \quad \text{und} \quad \mathbf{L}_0^{-1} = \mathbf{A}_0,$$

<sup>8</sup> E. B. WILSON, J. C. DECIUS u. P. C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York 1955.

so gilt nämlich mit der Normierungsgleichung  $\mathbf{L}\tilde{\mathbf{L}} = \mathbf{G}$

$$\mathbf{F} = \tilde{\mathbf{A}}\mathbf{\Lambda}\mathbf{A} = \tilde{\mathbf{A}}_0\mathbf{\Lambda}\tilde{\mathbf{C}}\mathbf{A}_0, \quad (5)$$

siehe<sup>2</sup>. Ist nun für eine gegebene orthogonale Matrix  $\mathbf{C}'$ :  $\det(\mathbf{C}') = -1$ , so läßt sie sich immer darstellen in der Form  $\mathbf{C}' = \mathbf{C}\mathbf{E}'$ , wo  $\mathbf{E}'$  eine Diagonalmatrix ist, auf deren Diagonale nur die Zahlen  $\pm 1$  vorkommen und  $\det(\mathbf{C}') = +1$  ist. Dann folgt aber  $\mathbf{C}'\mathbf{\Lambda}\tilde{\mathbf{C}}' = \mathbf{C}\mathbf{\Lambda}\mathbf{E}'\tilde{\mathbf{C}}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}\mathbf{\Lambda}\tilde{\mathbf{C}}$ .

Faßt man die Normalkoordinaten  $Q_i$  als die Koordinaten in einem orthogonalen Koordinatensystem mit den Achsen  $\mathbf{Q}^{(i)}$  auf, so sind die Achsen  $\mathbf{S}^{(i)}$  der Symmetriekoordinaten  $S_i$  in diesem Achsenraum auf Grund von Gl. (2) durch die Spalten der Matrix  $\mathbf{L}^{-1} = \mathbf{A}$  gegeben. Die Winkel zwischen den  $\mathbf{S}^{(i)}$ -Achsen sind also bestimmt durch Skalarprodukte von Spalten der Matrix  $\mathbf{A}$ . Bezeichnet man mit  $\mathbf{a}_i$  die  $i$ -te Spalte der Matrix  $\mathbf{A}$ , so ist wegen  $\mathbf{A} = \tilde{\mathbf{C}}\mathbf{A}_0$ :  $\mathbf{a}_i = \tilde{\mathbf{C}}(\mathbf{a}_0)_i$  und das Skalarprodukt der  $i$ -ten und der  $j$ -ten Spalte von  $\mathbf{A}$  ist gleich

$$\tilde{\mathbf{a}}_i \mathbf{a}_j = (\tilde{\mathbf{a}}_0)_i \mathbf{C} \tilde{\mathbf{C}}(\mathbf{a}_0)_j = (\tilde{\mathbf{a}}_0)_i (\mathbf{a}_0)_j.$$

Die Winkel zwischen den Achsen  $\mathbf{S}^{(i)}$  sind daher von der Matrix  $\mathbf{C}$  unabhängig, also für ein gegebenes Molekül konstant. Sie hängen nur von der Geometrie und den Massen der Atome des Moleküls ab. Die Matrix  $\mathbf{C}$  bedeutet eine starre Drehung des Achsenkreuzes  $\mathbf{S}^{(i)}$  im Koordinatensystem  $\mathbf{Q}^{(i)}$ .

Es soll nun untersucht werden, welche Form die Matrix  $\mathbf{L}^{-1} = \mathbf{A}$  hat, wenn das Diagonalelement  $F_{ii}$  der Matrix  $\mathbf{F}$  einen Extremalwert annimmt. Wegen Gl. (5) gilt

$$F_{ii} = \sum_k a_{ki}^2 \lambda_k = \lambda_1 a_{1i}^2 + \lambda_2 a_{2i}^2 + \dots + \lambda_n a_{ni}^2. \quad (6)$$

Die Größen  $\lambda_k$  seien fallend geordnet:

$$\lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_n > 0.$$

Aus der Normierungsgleichung  $\mathbf{L}\tilde{\mathbf{L}} = \mathbf{G}$  ergibt sich noch die Nebenbedingung

$$\Phi_i = (\mathbf{G}^{-1})_{ii} - (a_{1i}^2 + a_{2i}^2 + \dots + a_{ni}^2) = 0. \quad (7)$$

Die notwendigen Bedingungen für ein Extremum der Funktion (6) mit der Nebenbedingung (7):

$$\partial f_i / \partial a_{ji} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, n,$$

worin  $f_i = F_{ii} + \varrho \cdot \Phi_i$  ist und  $\varrho$  der Lagrange-Multiplikator, ergeben das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} a_{1i}(\lambda_1 - \varrho) &= 0, \\ a_{2i}(\lambda_2 - \varrho) &= 0, \\ &\vdots \\ a_{ni}(\lambda_n - \varrho) &= 0, \end{aligned} \quad (8)$$

dessen Lösungen zusammen mit Gl. (7) lauten:

$$\begin{aligned} \varrho &= \lambda_k, \\ a_{ki} &= (G^{-1})_{ii}^{1/2}, \\ a_{ji} &= 0 \quad \text{für } j \neq k, \\ k &= 1, 2, \dots, n. \end{aligned} \quad (9)$$

Dabei kann man sich auf das positive Vorzeichen der Wurzel in (9) beschränken, weil die Spalten der Matrix  $\mathbf{L}$  nur bis auf das Vorzeichen bestimmt sind. Da die Matrix  $\partial^2 f_i / \partial a_l \partial a_m$  der zweiten Ableitungen der Funktion  $f_i$  in den stationären Punkten (9) semidefinit ist, läßt sich mit ihrer Hilfe keine Aussage darüber machen, ob lokale Extrema vorliegen oder nicht. Unabhängig davon lassen sich jedoch die zwei Punkte  $a_{mi}^{(1)}$  und  $a_{mi}^{(2)}$ ,  $m=1, 2, \dots, n$ , angeben, für die die Funktion  $F_{ii}$  im Bereich (7) ihren größten bzw. ihren kleinsten Wert annimmt. Da nämlich die Funktion  $F_{ii}$  stetig ist, der Bereich (7) ihrer Variablen überdies geschlossen ist, so werden ihr größter und ihr kleiner Wert in diesem Bereich auch tatsächlich angenommen. In diesen Punkten müssen natürlich die notwendigen Bedingungen (9) für ein Extremum erfüllt sein, woraus unmittelbar folgt, daß die Funktion  $F_{ii}$  ihren größten Wert

$$F_{ii} = \lambda_1 (\mathbf{G}^{-1})_{ii} \quad (10)$$

in dem Punkt

$$\begin{aligned} a_{ii} &= (\mathbf{G}^{-1})_{ii}^{1/2}, \\ a_{ji} &= 0 \quad \text{für } j \neq 1, \end{aligned} \quad (11)$$

und ihren kleinsten Wert

$$F_{ii} = \lambda_n (\mathbf{G}^{-1})_{ii} \quad (12)$$

in dem Punkt

$$\begin{aligned} a_{ji} &= 0 \quad \text{für } j \neq n \\ a_{ni} &= (\mathbf{G}^{-1})_{ii}^{1/2} \end{aligned} \quad (13)$$

annimmt. Im ersten Falle verläuft die  $\mathbf{S}^{(i)}$ -Achse in der Richtung der  $\mathbf{Q}^{(1)}$ -Achse, im zweiten Falle in der Richtung der  $\mathbf{Q}^{(n)}$ -Achse.

Aus der Form der  $\mathbf{A}$ -Matrix in Gl. (11) bzw. (13) ergibt sich nun sofort auch die Form der Matrix  $\mathbf{L} = \mathbf{A}^{-1}$  (l. c.<sup>7</sup>). Hat  $F_{ii}$  seinen größten Wert, so ist

$$\begin{aligned} l_{ii} &\neq 0, \\ l_{ji} &= 0 \quad \text{für } j \neq 1. \end{aligned} \quad (14)$$

Hat  $F_{ii}$  dagegen seinen kleinsten Wert, so ist

$$\begin{aligned} l_{ni} &\neq 0, \\ l_{ji} &= 0 \quad \text{für } j \neq n. \end{aligned} \quad (15)$$

Besonders anschaulich werden die Verhältnisse für den Fall  $n=2$ . Wählt man die Matrix  $\mathbf{C}$  wie in<sup>2</sup>,

Gl. (7), in der Form

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix}, \quad (16)$$

so besitzen die Diagonalelemente  $F_{ii}$  ( $i=1, 2$ ) der  $\mathbf{F}$ -Matrix in geeignet gewählten Bereichen  $\varphi^{(i)} \leq \varphi \leq \varphi^{(i)} + \pi$  je zwei Extremalstellen. Sie mögen mit  $\varphi_1$ ,  $\varphi_1'$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_2'$  bezeichnet werden. Für den Fall gewinkelter XY<sub>2</sub>-Moleküle ist in der totalsymmetrischen Rasse A<sub>1</sub>:

$$F_{11} = f_r + f_{rr} \quad \text{und} \quad F_{22} = f_a.$$

Die Winkel  $\varphi_1$  bzw.  $\varphi_2$  entsprechen hier den Winkeln  $\varphi_r$  bzw.  $\varphi_a$  aus<sup>2</sup>, Gl. (8). Die Winkel  $\varphi_1'$  und  $\varphi_2'$  dagegen sind bestimmt durch die Beziehung  $\varphi_i' = \varphi_i + \pi/2$ . Die Bezeichnung der Winkel ist damit so gewählt, daß an der Stelle  $\varphi = \varphi_1$  das Element  $l_{21}$  der Matrix  $\mathbf{L}$  gleich Null ist, und an der Stelle  $\varphi = \varphi_1'$  ist  $l_{11} = 0$ . Entsprechend ist  $l_{12} = 0$  für  $\varphi = \varphi_2$  und  $l_{22} = 0$  für  $\varphi = \varphi_2'$ .

Für den Winkel  $\varphi = \varphi_1$  fällt also die Achse  $\mathbf{S}^{(1)}$  mit der Achse  $\mathbf{Q}^{(1)}$  zusammen und für den Winkel  $\varphi = \varphi_2$  die Achse  $\mathbf{S}^{(2)}$  mit der Achse  $\mathbf{Q}^{(2)}$ . Für die gestrichenen Winkel  $\varphi_1'$  bzw.  $\varphi_2'$  hingegen fallen die Achse  $\mathbf{S}^{(1)}$  mit  $\mathbf{Q}^{(2)}$  bzw.  $\mathbf{S}^{(2)}$  mit  $\mathbf{Q}^{(1)}$  zusammen.

Abbildung 1 erläutert dies am Beispiel des H<sub>2</sub>O-Moleküls. Der Winkel zwischen den  $\mathbf{S}^{(i)}$ -Achsen ist hier gleich 86,71°, also nahezu  $\pi/2$ . Die Ellipse stellt die potentielle Energie der zwei totalsymmetrischen Schwingungen dar. In das rechtwinklige Ko-

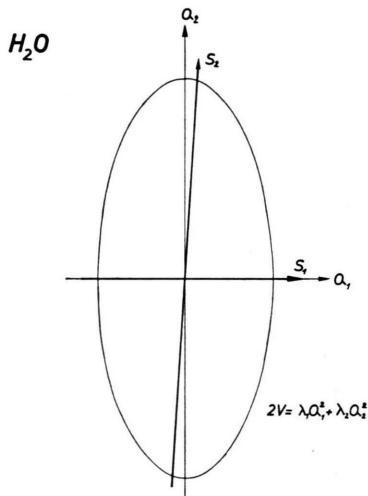


Abb. 1. Die Lage des Achsensystems  $\mathbf{S}^{(1)} \mathbf{S}^{(2)}$  der Symmetriekoordinaten im Achsensystem  $\mathbf{Q}^{(1)} \mathbf{Q}^{(2)}$  der Normalkoordinaten für die A<sub>1</sub>-Rasse von H<sub>2</sub>O unter der Voraussetzung  $F_{11} = \text{Max } F_{11}(\varphi)$ .

ordinatensystem  $\mathbf{Q}^{(1)} \mathbf{Q}^{(2)}$  ist die Lage des Achsen-  
systems  $\mathbf{S}^{(1)} \mathbf{S}^{(2)}$  eingezeichnet, die dem Extremal-  
winkel  $\varphi = \varphi_r$  mit  $F_{11} = \text{Max } F_{11}(\varphi)$  entspricht. Die-  
sem Winkel sind für das H<sub>2</sub>O-Molekül nach <sup>2</sup> die  
physikalisch „richtigen“ Kraftkonstanten zugeordnet.  
Die Achse  $\mathbf{S}^{(1)}$  fällt mit  $\mathbf{Q}^{(1)}$  zusammen. Die Normal-  
schwingung  $Q_1$  ist also in der hier betrachteten har-  
monischen Näherung eine reine Valenzschwingung  
( $l_{21}=0$ ). Die Kraftkonstante  $F_{11}$  errechnet sich ge-  
mäß Gl. (10) aus der einfachen Gleichung

$$F_{11} = \lambda_1 (\mathbf{G}^{-1})_{11}. \quad (17)$$

Gleicher gilt für die Moleküle H<sub>2</sub>S und H<sub>2</sub>Se.

Man sieht an diesem Beispiel, nebenbei bemerkt,  
daß man den Winkel, um den eine  $\mathbf{S}$ -Achse von einer  
bestimmten  $\mathbf{Q}$ -Achse abweicht, als ein Maß für die  
Charakteristizität der Schwingung, also für die Mög-  
lichkeit, diese Schwingung einer bestimmten inneren  
Koordinate zuzuordnen, ansehen kann. In diesem  
Sinne entspricht dem Extremalwinkel  $\varphi_1' = \varphi_1 + \pi/2$ ,  
für den die  $\mathbf{S}^{(1)}$ -Achse mit der  $\mathbf{Q}^{(2)}$ -Achse zusammen-

fällt, die umgekehrte Zuordnung der zwei totalsym-  
metrischen Wellenzahlen.  $\omega_1 = 3832,17 \text{ cm}^{-1}$  wäre  
die Deformationsschwingung und  $\omega_2 = 1648,47 \text{ cm}^{-1}$   
die Valenzschwingung. Diese Zuordnung kann aber  
wegen des Vergleichs mit der Valenzschwingung des  
(OH)<sup>-</sup>-Radikals ausgeschlossen werden.

In ähnlicher Weise wie für H<sub>2</sub>O kann man aus  
der in <sup>1</sup> und <sup>2</sup> festgestellten Extremeigenschaft  
 $F_{22} = \text{Min } F_{22}(\varphi)$  der Moleküle NO<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>  
folgern, daß hier jeweils die  $\mathbf{S}^{(2)}$ -Achse mit der  $\mathbf{Q}^{(2)}$ -  
Achse zusammenfällt, daher also  $Q_2$  eine reine De-  
formationsschwingung ist ( $l_{12}=0$ ) und die Kraft-  
konstante  $F_{22}$  sich gemäß Gl. (12) aus der Gleichung

$$F_{22} = \lambda_2 (\mathbf{G}^{-1})_{22} \quad (18)$$

ergibt.

Herrn Prof. Dr. J. BRANDMÜLLER danken wir für sein  
reges Interesse an dieser Arbeit. Der Deutschen For-  
schungsgemeinschaft danken wir für die Hilfe, die sie  
dem einen von uns (KLAUSS) über Herrn Prof. J. BRAND-  
MÜLLER hat zukommen lassen.