

**Lumineszenz von γ -bestrahltem Silicagel
bei Sorption von Gasen:
„Radiosorptionslumineszenz“**

J. G. RABE und K. BREITKREUTZ

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

(Z. Naturforsch. 25 a, 571–572 [1970]; eingegangen am 10. März 1970)

Luminescence has been observed on exposure of γ -irradiated silicagel to various gases and vapours. The emission spectrum has a maximum at 450 nm and is identical with the spectrum of radiothermoluminescence (RTL) under vacuum with a peak at 55 °C. After radiosorption luminescence (RSL) at 20 °C the thermoluminescence at 55 °C is decreased. The effect of RSL shows that sorbed gases can cause recombination of charges trapped in the gel.

Bei der Sorption von Gasen an γ -vorbestrahltem Silicagel oder Alumosilikaten sind Chemisorption^{1, 2}, Zersetzung^{3, 4}, H₂–D₂-Austausch^{2, 5} sowie Ladungsübergänge^{6–9} beobachtet worden. Optische Absorptions- und ESR-Messungen zeigten, daß diese Effekte teilweise durch strahlenerzeugte elektronische Fehlstellen hervorgerufen werden. Bei den erwähnten Reaktionen verschwinden diese Fehlstellen ganz oder teilweise.

Radiothermolumineszenz (RTL): Silicagel (HR reinst von Merck, mittlere Korngroße 10–40 μ , spezifische Oberfläche $\sim 450 \text{ m}^2/\text{g}$; evakuiert bei 500–600 °C auf $\sim 10^{-5}$ Torr, Bestrahlungsdosis $1 \cdot 10^6 \text{ r}$) luminesziert nach γ -Bestrahlung beim Erwärmen (RTL). Das Maximum der Glow-Kurve liegt bei 55 °C (Aufheizgeschwindigkeit 2,5 °C/min). Bei konstanter Temperatur nimmt die Lumineszenz nach einem Zeitgesetz zweiter Ordnung ab. Während der RTL geht die Intensität zweier optischer Absorptionsbanden, deren Maxima aus Reflexionspektren zu 270 nm und 560 nm bestimmt wurde, zurück. Die Absorptionsbanden sind nach Abklingen der Lumineszenz verschwunden.

Radiosorptionslumineszenz (RSL): Die schon bei Raumtemperatur meßbare Lumineszenz (RTL) erhöht sich bei Gaszugabe sprungartig auf eine bis zu mehreren Größenordnungen höhere Intensität, um dann in wenigen Sekunden auf einen kleineren als den ursprünglichen Wert abzufallen. Diese Erscheinung trat bei allen verwendeten Gasen (H₂, O₂, N₂, N₂O, CH₄, He) und Dämpfen (Wasser, Methanol, Diacetyl, Tetranitromethan, Dimethylanilin) auf, aber mit unterschiedlicher Intensität. Den kleinsten Effekt löste Helium aus.

Bereits mit einer sehr kleinen H₂-Menge, einer Oberflächenbedeckung von 2 Promille entsprechend, wird die

RSL bei 20 °C voll ausgelöst. Der Thermolumineszenzpeak bei 55 °C und die optischen Absorptionsbanden bei 270 und 560 nm sind danach völlig gelöscht. Weitere H₂-Zugabe ist ohne Effekt. Die bei der Sorption von Wasserstoff emittierte Lichtmenge ist kleiner als 10% der gelöschten Lichtmenge der RTL. Das Emissionsspektrum der RSL hat bei allen Gasen im untersuchten Bereich von 400–700 nm ein Maximum bei 450 nm. Es ist identisch mit dem RTL-Spektrum.

Löst man durch portionsweise Zugabe von Sauerstoff RSL aus, bis bei weiterer O₂-Zugabe kein Effekt mehr auftritt, so wird beim Hinzufügen von Wasserstoff erneut RSL ausgelöst. Dies zeigt Abb. 1, in der die Lumi-

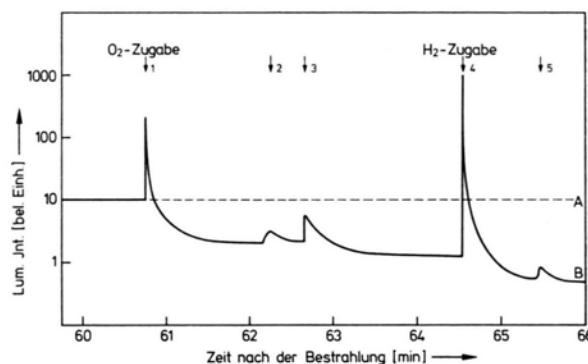


Abb. 1. Lumineszenzintensität von γ -bestrahltem Silicagel bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Zeit nach der Bestrahlung. Bestrahlungsdosis: $1 \cdot 10^6 \text{ r}$ ($5 \cdot 10^5 \text{ r/h}$). Kurve A: Bestrahlte Probe ohne Gaseinwirkung. Kurve B: Bestrahlte Probe bei Gaseinwirkung. O₂-Zugabe: Pfeil 1 und 2 je $5 \cdot 10^{18}$ Moleküle, Pfeil 3 $1,5 \cdot 10^{20}$ Moleküle pro g Gel. Erste Gaszugabe entspricht etwa 2 Promille Oberflächenbedeckung. H₂-Zugabe: Pfeil 4 und 5 je $5 \cdot 10^{18}$ Moleküle pro g Gel.

neszenzintensität in logarithmischem Maßstab gegen die Zeit aufgetragen ist. Die gestrichelte Kurve zeigt die Lumineszenz einer bestrahlten Probe unter Vakuum. Die Peaks 1–3 geben die RSL bei portionsweiser Sorption von Sauerstoff wieder, die Peaks 4 und 5 traten bei nachträglicher H₂-Zugabe auf. Nach Sauerstoffeinwirkung sind offenbar noch lumineszenzfähige Zentren vorhanden. Durch Sauerstoff wird auch im Gegensatz zu Wasserstoff der Thermolumineszenzpeak bei 55 °C nicht völlig gelöscht. Bei Sorption der anderen vorher erwähnten Gase bleibt der Thermolumineszenzpeak ebenfalls teilweise erhalten; Helium verändert die RTL praktisch nicht.

⁴ E. A. ROJO u. R. R. HENTZ, J. Phys. Chem. **70**, 2919 [1966].

⁵ H. W. KOHN, J. Catalysis **2**, 208 [1963].

⁶ P. K. WONG u. J. E. WILLARD, J. Phys. Chem. **72**, 2633 [1968].

⁷ P. K. WONG u. J. E. WILLARD, J. Phys. Chem. **73**, 2226 [1969].

⁸ R. R. HENTZ u. D. K. WICKENDEN, J. Phys. Chem. **73**, 817 [1969].

⁹ P. K. WONG u. A. O. ALLEN, J. Phys. Chem., im Druck.

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. G. RABE, Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Strahlenchemie, D-1000 Berlin 39, Glienicker Straße 100.

¹ H. W. KOHN u. E. H. TAYLOR, Actes 2nd Congr. Intern. Catalyse, Paris 1960, Band II, S. 1461, Edit. Technip. Paris 1961.

² G. K. BORESKOW, V. B. KAZANSKII, Yu. A. MISHCHENKO u. G. B. PARISKII, Dokl. Akad. Nauk SSSR **157**, 384 [1964]; Intern. Chem. Eng. **5**, 79 [1965].

³ J. G. RABE, B. RABE u. A. O. ALLEN, J. Phys. Chem. **70**, 1098 [1966].

Radiothermolumineszenz wird auf die Rekombination von Elektronen mit Defektelektronen bei Haftstellenentleerung zurückgeführt. Der oben beschriebene Effekt der RSL zeigt, daß sorbierte Gase diese Rekombination auslösen können. Die so ausgelöste Rekombination

dürfte in Konkurrenz zu den in der Einleitung erwähnten Reaktionen zwischen elektronischen Fehlstellen und sorbierten Molekülen stehen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Ultrarot-Intensitäten von Acetylenen des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{X} - \text{C}\equiv\text{C} - \text{Y}$ *

V. HOFFMANN, G. STEHLIK und W. ZEIL

Zentrum Chemie–Physik–Mathematik der Universität Ulm,
Abt. Physikalische Chemie, Karlsruhe

(Z. Naturforsch. **25 a**, 572–574 [1970]; eingegangen am 24. März 1970)

The absolute integrated infrared intensities of the $\text{C}\equiv\text{C}$ - and the $\equiv\text{C}-\text{H}$ -stretching vibrations of four acetylenes of the type $(\text{CH}_3)_3\text{X} - \text{C}\equiv\text{C} - \text{Y}$ ($\text{X}=\text{C}$, Si and $\text{Y}=\text{H}$, D) are reported. The obtained values are discussed with respect to the eigenvectors of the normal coordinates of these vibrations and with respect to coupling between these two vibrations and also between these and other vibrations of the type A_1 . An attempt is made to involve the experimental values in an assumed $(\text{p-d})_{\pi}$ -interaction.

Einleitung

Es wurden die UR-Intensitäten der $\equiv\text{C}-\text{Y}$ - und der $\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen von vier Verbindungen des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{X} - \text{C}\equiv\text{C} - \text{Y}$ (mit $\text{X}=\text{C}$, Si und $\text{Y}=\text{H}$, D) gemessen. Die Intensitäten I_k stehen in Zusammenhang mit den Ableitungen des elektrischen Momentes eines Moleküls nach den Normalkoordinaten Q_k [Gl. (1)] bzw. nach den Symmetriekoordinaten S_t [Gl. (2)], die für die hier untersuchten Valenzschwingungen mit den inneren Koordinaten ($R_j = S_t$) identisch sind¹:

$$I_k = \int \varepsilon_k d\lambda_k = \frac{N \pi}{3 c^2} \lambda_k^2 (\partial \mu / \partial Q_k)^2, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} I_k &= \frac{N \pi}{3 c^2} \lambda_k^2 \sum' \left(\frac{\partial \mu}{\partial S_t} \right) \left(\frac{\partial \mu}{\partial S_{t'}} \right) \left(\frac{\partial S_t}{\partial Q_k} \right) \left(\frac{\partial S_{t'}}{\partial Q} \right) \\ &= \frac{N \pi}{3 c^2} \lambda_k^2 \sum' \left(\frac{\partial \mu}{\partial S_t} \right) \left(\frac{\partial \mu}{\partial S_{t'}} \right) L_{tk} L_{t'k}, \end{aligned} \quad (2)$$

wobei λ_k die Wellenlänge bedeutet. Gleichung (2) ermöglicht drei Aussagen:

1. Auf Grund der Isotopen-Intensitätssummenregel [Gl. (3)] kann die Entkopplung von Schwingungen untersucht werden²,

Sonderdruckanforderungen an Dr. V. HOFFMANN, Zentrum Chemie–Physik–Mathematik der Universität Ulm, Abt. für Physikalische Chemie, D-7500 Karlsruhe 21, Hertzstr. 16, Bau 35 II.

* Auszug aus der Diplomarbeit von G. STEHLIK. Vorgetragen auf der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Bad Nauheim, 1969.

¹ E. B. WILSON, J. C. DECUS u. D. C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1955.

² B. L. CRAWFORD JR., J. Chem. Phys. **20**, 977 [1952].

³ W. HÜTTNER u. W. ZEIL, unveröffentlicht.

$$\begin{aligned} \sum_k I_k &= \frac{N \pi}{3 c^2} \sum' \left(\frac{\partial \mu}{\partial S_t} \right) \left(\frac{\partial \mu}{\partial S_{t'}} \right) \sum_k L_{tk} \lambda_k^2 L_{t'k} = \\ &= \frac{4 \pi^3 N}{3 c^2} \sum' (F^{-1})_{tt'} \left(\frac{\partial \mu}{\partial S_t} \right) \left(\frac{\partial S_t}{\partial \mu} \right), \end{aligned} \quad (3)$$

wobei $(F^{-1})_{tt'}$ ein Element der inversen Kraftkonstantenmatrix bedeutet.

2. Bei bekannten Differentialquotienten $(\partial \mu / \partial S_t)$ können die Eigenvektoren L_{tk} abgeschätzt werden. Die so erhaltenen L_{tk} -Werte können mit denjenigen Werten verglichen werden, die eine Normalkoordinatenanalyse³ auf Grund von Raman- und UR-Messungen liefert.

3. Wie in der Diskussion zu zeigen ist, können bei bekannten Eigenvektoren L_{tk} Aussagen über die Differentialquotienten $(\partial \mu / \partial S_t)$ gemacht werden, die im Falle „charakteristischer Intensitäten“⁴ – und um solche handelt es sich bei CH-Schwingungen – in Beziehung zu den elektronischen Verhältnissen der Moleküle stehen. Daher können vor allem die $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Intensitäten zur Diskussion einer möglichen $(\text{p-d})_{\pi}$ -Wechselwirkung in diesen Molekülen herangezogen werden⁵.

Meßergebnisse

In Schichtdicken von 0,05 bis 5 cm wurden die verdünnten (10^{-1} bis 10^{-3} Mol/l) CCl_4 -Lösungen gemessen. Bei einer spektralen Spaltbreite von 1 cm^{-1} und Halbwertsbreiten von über 6 cm^{-1} wurde die „wahre Bandenform“ registriert⁶, d. h. die gemessene Extinktion unterscheidet sich von der wahren Extinktion um nicht mehr als 1%. Der relative Meßfehler des integralen Extinktionskoeffizienten beträgt ca. 5%, der absolute ca. 10%. Die Auswertung der Spektren erfolgte nach Methode II in⁶.

Die Tab. 1 enthält die Wellenzahlen der Banden (ν_k), die maximalen Extinktionen (ε_k), die entsprechenden Intensitäten $I(\equiv\text{C}-\text{Y})$ und $I(\text{C}\equiv\text{C})$, deren Summe ($\sum I_k$) sowie die Differenzen der Isotopensummen ($\Delta \sum I_k$). Unsere Meßergebnisse stimmen nur teilweise mit denen anderer Autoren⁷ überein [I_k (aus 7) in Tab. 1], die nach verschiedenen Auswertungsmethoden (B, W und C, vgl. Ref. 7) gewonnen wurden. Aus un-

⁴ L. A. GRIBOV, Intensity Theory for Infrared Spectra of Polyatomic Molecules, Consultants Bureau, New York 1964.

⁵ A. A. V. EBSWORTH, Volatile Silicon Compounds, Pergamon Press, Oxford 1963. — W. ZEIL, H. PFÖRTNER, B. HAAS u. H. BUCHERT, Z. Elektrochem. (Ber. Bunsenges. Physik. Chem.) **67**, 476 [1963]. — H. BOCK u. H. SEIDEL, J. Organometal. Chem. **13**, 87 [1968].

⁶ D. A. RAMSAY, J. Am. Chem. Soc. **74**, 72 [1952].

⁷ E. A. GASTILOVICH, D. N. SHIGORIN u. N. V. KOMAROV, Opt. Spektroskopija **19**, 354 [1965].

| Verbindung | $\equiv\text{C}-\text{Y}$ -Valenzschwingung | | | | $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung | | | | ΣI_k | $\Delta\Sigma I_k$ |
|------------|---|---|-------------------------------|---------------------------|--|---|-------------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------|
| | $v_k \text{ cm}^{-1}$ | $\varepsilon_k \text{ cm}^2/\text{mol}$ | $I_k \text{ cm}^3/\text{mol}$ | I_k (aus ⁷) | $v_k \text{ cm}^{-1}$ | $\varepsilon_k \text{ cm}^2/\text{mol}$ | $I_k \text{ cm}^3/\text{mol}$ | I_k (aus ⁷) | cm^3/mol | |
| X=C, Y=H | 3311,0 (3292,5) | 176,0 (22,7) * | 0,583 | 0,669 B, C | 2106,0 2137,5 ** | 13,0 4,3 ** | 0,148 | 0,297 B | 0,731 | 0,025 |
| X=C, Y=D | 2595,0 (2585,5) | 154,0 (40,9) * | 0,738 | 0,745 B, K | 1982,0 | 1,48 | 0,018 | 0,058 W | 0,756 (3%) | |
| X=Si, Y=H | 3293,0 (3274,5) | 140,1 (13,8) * | 0,411 | 0,425 B, C | 2038,0 | 105,8 | 0,650 | 0,600 C | 1,061 | 0,156 |
| X=Si, Y=D | 2575,0 (2558,5) | 75,7 (20,4) * | 0,187 | 0,184 B | 1910,5 | 205,0 | 1,03 | 0,901 C | 1,217 (15%) | |

* Die geklammerten Werte gehören zu einer „hot-band“¹¹, die in die Integration einbezogen wurde.

** Fermi-Resonanz-Bande¹².

Tab. 1. Meßergebnisse.

seren Messungen können jedenfalls die nachfolgend diskutierten Schlüsse gezogen werden.

Diskussion

Zu 1.: Hier zeigt sich, daß die $\equiv\text{C}-\text{D}$ -Valenzschwingungen nicht von den $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen entkoppelt sind, da sonst die Intensitäten $I(\equiv\text{C}-\text{D})$ und $I(\equiv\text{C}-\text{H})$ identisch sein müßten. Für das System mit X=C sind die $\equiv\text{C}-\text{Y}$ - und die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungen zusammen jedoch weitgehend von den übrigen Schwingungen der Rasse A₁ entkoppelt. Die 3-proz. Abweichung von der Intensitätssummenregel (vgl. $\Delta\Sigma I_k$ in Tab. 1) liegt hier innerhalb der relativen Fehlgrenze. Für das System mit X=Si liegt die Abweichung mit ca. 15% doch signifikant außerhalb der Fehlgrenze, so daß die $\equiv\text{C}-\text{Y}$ - und die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungen hier nicht mehr als von den übrigen A₁-Schwingungen entkoppelt angenommen werden können.

Zu 2.: Da die CH-Schwingungen als weitgehend entkoppelt zu betrachten sind, kann man für X=C die Eigenvektoren L_{tk} aus den gemessenen Intensitäten berechnen. Die Tab. 2 enthält diese L_{tk} zusammen mit L_{tk} -Werten, die von HÜTTNER³ über ein Iterationsverfahren aus den Wellenzahlen berechnet wurden.

| L_{tk} | $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ | $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{D}$ |
|----------------------------|---|---|
| $L_{\text{CY}, \text{CY}}$ | 1,028 (1,028) | 0,710 ; 0,626 (0,677) |
| $L_{\text{CC}, \text{CY}}$ | -0,134 (-0,132) | -0,269 ; -0,333 (-0,277) |
| $L_{\text{CY}, \text{CC}}$ | 0,136 ! (0,136) | 0,275 ; 0,434 (0,347) |
| $L_{\text{CC}, \text{CC}}$ | 0,399 (0,382) | 0,307 ; 0,235 (0,295) |

[L_{tk} : aus Intensitäten I_k — (L_{tk}): aus Wellenzahlen³ v_k] ! an³ angepaßt.

Tab. 2. Eigenvektoren für X=C.

Der Satz für das t-Butylacetylen (Y=H) ist über $L_{\text{CH}, \text{CC}}=0,136$ angepaßt worden und stimmt sehr gut mit den Werten von Hüttnner überein. Für das deuterierte t-Butylacetylen (Y=D) liefert das quadratische

Gleichungssystem [Gl. (2)] zwei Lösungssätze, von den einer gut mit den L_{tk} von Hüttnner übereinstimmt. Jedoch liegt auch der andere Satz nicht so weit außerhalb des Erwartungsbereiches, daß er nicht auch als Lösung in Betracht zu ziehen wäre.

Für den Fall X=Si ist das Gleichungssystem (2) nicht mehr lösbar, da nicht alle Kopplungsglieder und Intensitäten der Rasse A₁ bekannt sind.

Zu 3.: Aus den Eigenvektoren ergeben sich folgende Differentialquotienten $(\partial\mu/\partial S_t)$ der Moleküldipolmomente μ nach den inneren Koordinaten $R_j = S_t$:

| Verbindung | $(\partial\mu/\partial S_{\text{CY}})$ in esE | $(\partial\mu/\partial S_{\text{CC}})$ in esE |
|------------|---|---|
| X=C | -79 | 104 |
| X=Si | -55 | 178 |

Weitergehende Aussagen, z. B. über die elektronischen Verhältnisse in den Molekülen, können aus diesen Differentialquotienten nur erhalten werden, wenn es sich bei den entsprechenden Intensitäten um „charakteristische Intensitäten“⁴ handelt. Das Gesamtdipolmoment μ läßt sich formal in ein Bindungsmoment μ_t , entsprechend der inneren Koordinate S_t der betrachteten Schwingung, und in ein Restmoment μ_{rest} zerlegen:

$$\mu = \mu_t + \mu_{\text{rest}}, \quad (4)$$

$$(\partial\mu/\partial S_t) = (\partial\mu_t/\partial S_t) + (\partial\mu_{\text{rest}}/\partial S_t). \quad (5)$$

Eine „charakteristische Intensität“ liegt vor, wenn die Schwingung nicht nur mechanisch, sondern auch elektrisch entkoppelt ist, d. h. es muß gelten:

$$(\partial\mu_t/\partial S_t) \gg (\partial\mu_{\text{rest}}/\partial S_t).$$

„Charakteristische Intensitäten“ liegen normalerweise bei den CH-Schwingungen vor⁴. Ferner gilt für das CH-Bindungsmoment μ_{CH} im allgemeinen die Proportionalität⁸:

$$(\partial\mu_{\text{CH}}/\partial S_{\text{CH}})^2 \sim (\mu_{\text{CH}})^2 + \text{const.}$$

⁸ E. D. SCHMID, V. HOFFMANN, R. JOECKLE u. F. LANGENBUCHER, Spectrochim. Acta **22**, 1615 [1966].

Aus diesen weitergehenden Annahmen folgt, daß das $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Bindungsmoment beim Übergang von $\text{X}=\text{C}$ zu $\text{X}=\text{Si}$ abnimmt. Auf Grund chemischer Überlegungen (Azidität etc.) kann man für $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Bindungsmoment die Polarität $\equiv\text{C}^{(-)}-\text{H}^{(+)}-$ annehmen. Daher muß bei einer Abnahme des $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Bindungsmoments der negative Ladungsschwerpunkt der $\equiv\text{C}-\text{H}-\sigma$ -Bindungselektronen zum Proton hin verschoben werden. Eine mögliche Ursache dafür kann in den folgenden beiden Effekten gesehen werden.

a) Der induktive I -Effekt, d.h. die elektronenabziehende Wirkung in den σ -Bindungen, der $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Gruppe ist größer als der der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe, was durch die Induktivparameter σ_I deutlich wird⁹:

$$\text{für } (\text{CH}_3)_3\text{C}- : \quad \sigma_I = -0,07,$$

$$\text{für } (\text{CH}_3)_3\text{Si}- : \quad \sigma_I = -0,12.$$

⁹ R. W. TAFT JR. u. C. L. IRWIN, J. Am. Chem. Soc. **80**, 2436 [1959].

¹⁰ V. HOFFMANN u. E. D. SCHMID, Z. Naturforsch. **22a**, 2044 [1967].

b) Eine mögliche $(\text{p-d})_{\pi}$ -Wechselwirkung hat keinen direkten Einfluß auf die $\equiv\text{C}-\text{Y}$ -Intensität¹⁰. Eine π -Elektronenverlagerung zum Si hin kann nur indirekt über die σ -Bindungselektronen der $\text{C}\equiv\text{C}$ - und der $\text{Si}-\text{C}$ -Bindung Einfluß auf die $\equiv\text{C}-\text{H}-\sigma$ -Bindung nehmen, d.h. eine Verschiebung der π -Elektronen zum Si wird eine entgegengesetzt gerichtete Verschiebung der σ -Elektronen zur Folge haben, die das $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Bindungsmoment und damit die $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Intensität verringert.

Da beide diskutierten Effekte in gleicher Richtung wirksam sind, ist eine Unterscheidung beider nicht ohne weitere Messungen möglich; doch deutet die im Vergleich mit der Differenz der Induktivparameter starke Abnahme des Bindungsmoments (für $\text{X}=\text{Si}$ im Vergleich zu $\text{X}=\text{C}$) auf eine mögliche $(\text{p-d})_{\pi}$ -Wechselwirkung hin.

¹¹ C. S. KRAIHANZEL u. R. WEST, J. Am. Chem. Soc. **84**, 3670 [1962].

¹² W. ZEIL et al., unter ⁵.

BERICHTIGUNG

Zu H. BISPINCK, Der Einfluß von Gitterdefekten auf die optischen Konstanten von Kupfer, Z. Naturforsch. **25a**, 70 [1970].

Bei der Auswertung der Messungen ist ein Rechenfehler unterlaufen: Die Stoßfrequenzen h_f sind eine Zehnerpotenz größer als angegeben. Damit erhöht sich auch der optisch bestimmte spezifische Widerstand und die Fehlstellenkonzentration um den Faktor 10.