

Potentialflächen angeregter Zustände von H_3

E. FRENKEL

Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. 25 a, 1265—1269 [1970]; eingegangen am 12. Juni 1970)

Potential-Energy Surfaces for Excited States of H_3

Ab-initio calculations for low-lying states of H_3 in C_{2v} and $D_{\infty h}$ symmetry are reported. It is shown that the potential energy surfaces of some states dissociating to $H_2(X, ^1\Sigma_g^+)$ and H ($n=2$) possess deep minima in $D_{\infty h}$ symmetry. The results are used to discuss recent experiments on the reaction of H_2 with metastable H .

A. Einleitung

Das molekulare System aus 3 Wasserstoffatomen ist als 3-Elektronenproblem für wellenmechanische Absolutrechnungen verhältnismäßig leicht zugänglich. H_3 besitzt keinen stabilen Grundzustand. Es spielt aber als aktiver Komplex bei der Deutung des Paradebeispiels für das Studium chemischer Reaktionen — der Austauschreaktion $H_2 + D \rightarrow HD + H$ — eine entscheidende Rolle. Für das Verständnis dieser Reaktion benötigt man Kenntnisse von der Potentialfläche des energetisch tiefsten Zustandes von H_3 . Nach halbempirischen Ansätzen in den frühen 30er Jahren¹ folgte in den letzten 10 Jahren eine Flut von Publikationen mit Absolutrechnungen, in denen besonders Lage und Energie des aktiven Zustandes und die Form der Fläche in der Umgebung des Sattels diskutiert werden².

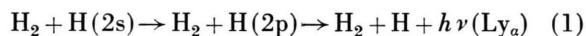
Ein weiterer Punkt, der Interesse erweckte, ist die symmetriebedingte Entartung der beiden tiefsten Zustände von H_3 in der Symmetrie D_{3h} und die daraus resultierenden nichtadiabatischen Effekte³.

Neuere experimentelle Untersuchungen haben sich mit der Reaktion von metastabilen H -Atomen (im 2s-Zustand) und Wasserstoffmolekülen befaßt⁴. Die Deutung der Ergebnisse erfordert Kenntnisse von Potentialflächen des Gesamtsystems H_3 , die aus den Reaktionspartnern entstehen und bei der Reaktion durchlaufen werden. Erstaunlicherweise konnte in

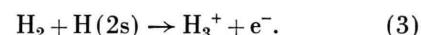
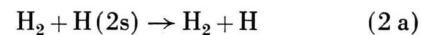
der Literatur keine Arbeit gefunden werden, in der solche angeregten Zustände von H_3 theoretisch untersucht wurden.

B. Qualitative Überlegungen

Bei den Versuchen von COMES^{4b} wurden metastabile H -Atome mit bekannter kinetischer Energie von maximal 0,45 eV durch Stoß mit H_2 -Molekülen deaktiviert. Zwei Stoßprozesse wurden gefunden: Man erhält entweder Abstrahlung der Lyman- α -Linie



oder es findet ein strahlungloser Prozeß statt. Energetisch möglich sind hier



Die Fälle 2a und 2b konnten experimentell nicht unterschieden werden. Die Reaktionen 1 und 2 laufen mit großen Wirkungsquerschnitten ab (50 bis 150 Å²), 3 ist nur eine schwache Nebenreaktion. Die experimentellen Ergebnisse legen es nahe, daß zwischen den adiabatischen Potentialflächen aus Anfangs- und Endprodukten der Reaktion 2 eine starke Kopplung besteht, d. h., es müssen Durchschneidungen oder vermiedene Überkreuzungen vorkommen.

Arbeiten siehe A. RIERA u. J. W. LINNET, Theor. Chim. Acta 15, 181 [1969].

³ a) R. WRZESINSKY, Z. Naturforsch. 23a, 432, 466 [1968].
b) R. N. PORTER, R. M. STEVENS u. M. KARPLUS, J. Chem. Phys. 49, 5163 [1968].

⁴ a) W. A. CHUPKA, M. E. RUSSEL u. K. REFAEY, J. Chem. Phys. 48, 1518 [1968]. b) F. J. COMES u. U. WENNING, Z. Naturforsch. 24a, 587, 1227 [1969].

Sonderdruckanforderungen an Dr. E. FRENKEL, Lehrstuhl für Theoret. Chemie der Universität Bonn, D-5300 Bonn, Wegelerstraße 12.

¹ Zusammenstellung in S. GLASSTONE, H. J. LAIDLER u. H. EYRING, Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York 1941.

² a) H. CONROY u. B. BRUNER, J. Chem. Phys. 47, 921 [1967].
b) I. SHAVITT, R. M. STEVENS, F. L. MINN u. M. KARPLUS, J. Chem. Phys. 48, 2700 [1968]. c) Übersicht über weitere



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.

Hierüber lassen sich schon mit Hilfe einfacher Symmetriebetrachtungen durch Korrelationsdiagramme zwischen dem vereinigten Atom Li und 3 getrennten H-Atomen Aussagen ableiten (Abb. 1 und 2). H_2 läßt sich adiabatisch in 2 H-Atome überführen. Es genügt folglich, zu zeigen, daß eine Kopplung zwi-

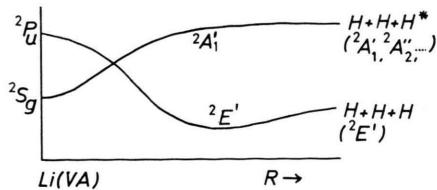


Abb. 1. Korrelationsdiagramm $Li \leftrightarrow 3 H$, Sym. D_{3h} .

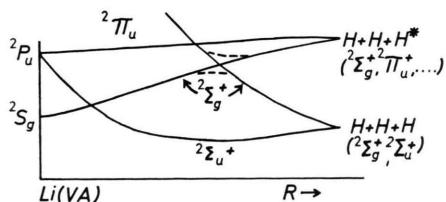


Abb. 2. Korrelationsdiagramm $Li \leftrightarrow 3 H$, Sym. $D_{\infty h}$.

schen den Potentialflächen aus 3 H und solchen aus $2H + H(2s)$ besteht. Bei Annäherung in der Geometrie des gleichseitigen Dreiecks (D_{3h}) folgt die Überkreuzung allein aus Symmetriegründen. In der linearen Anordnung $D_{\infty h}$ muß man zusätzlich berücksichtigen, daß der $2\Sigma_u^+$ -Zustand aus 3 H-Atomen eine anziehende Potentialkurve besitzt, der $2\Sigma_g^+$ hingegen eine abstoßende^{3b}. Dadurch kommt es zwischen den diabatischen Kurven der Rasse $2\Sigma_g^+$ aus 3 H bzw. $2H + H(2s)$ zu einer Überschneidung. Für die adiabatischen Kurven gilt natürlich die „non-crossing“-Regel, man erhält Kurven mit einer vermiedenen Überkreuzung.

C. Rechenmethode

Für eine qualitative Analyse der Reaktionen 1–3 genügt die Kenntnis der groben Strukturen der betreffenden Potentialflächen. Entsprechend wird die Rechenmethode gewählt. Als Basis dient ein Satz von 24 Gauß-Funktionen (Tab. 1): Vier s-Funktionen an jedem Zentrum für die Beschreibung der 1s- und 2s-Orbitale, je zwei p-Funktionen (kontrahiert zu einer Funktion) für die Beschreibung der 2p-Orbitale in der Molekülebene. Im Rahmen des hier ge-

wählten Ansatzes werden 2p-Funktionen senkrecht zur Molekülebene nicht benötigt. Als Exponenten der Gauß-Funktionen werden die optimierten Werte für die Orbitale des Wasserstoffatoms von HUZINAGA⁵ verwendet.

$$\begin{aligned}s_1 &= s(0,151374), & s_2 &= s(0,681277), \\ s_3 &= s(4,50038), & s_4 &= s(0,02105), \\ 2p &= 0,78541 \cdot p(0,032392) + 0,32565 \cdot p(0,139276).\end{aligned}$$

Tab. 1. Basisfunktionen $[s(\zeta) = 1s\text{-GTO}, p(\zeta) = 2p\text{-GTO}, \zeta = \text{Orbitalexponent}]$.

Die Berechnung der Energie erfolgt in 3 Schritten:

1. Restricted Hartree-Fock-Rechnung für den Grundzustand von H_3 , Konfiguration $\Phi_1^2 \Phi_2$.

2. Bestimmung optimierter Orbitale für die Konfigurationen $\Phi_1^2 \Phi_i$, $i > 2$, Φ_i orthogonal zu Φ_1 und Φ_2 . Φ_1 bleibt unverändert. Die Berechnung der Φ_i reduziert sich auf die Lösung eines Eigenwertproblems, wenn man in dem zu Φ_1 und Φ_2 orthogonalen Unterraum operiert.

3. Verwendung der Orbitale Φ_i , $i = 1, \dots, n$ für eine beschränkte Konfigurationwechselwirkungsrechnung. Die Konfigurationen werden nach folgenden Gesichtspunkten ausgewählt: Das richtige asymptotische Verhalten der Gesamtwellenfunktion beim Zerfall in 3 H bzw. $H_2 + H$ muß gewährleistet sein, die Kopplung zwischen angeregten Zuständen mit vergleichbarer Gesamtenergie bei bestimmten Anordnungen der Wasserstoffkerne soll berücksichtigt werden. Darüber hinaus wird kein Wert auf Konfigurationen gelegt, die speziell zur Beschreibung von Korrelationseffekten bei normalen Bindungsabständen geeignet sind.

	exakt	berechnet
$H(1s)$	– 0,5	– 0,4973
$H(2s)$	– 0,125	– 0,1242
$H(2p)$	– 0,125	– 0,1233
$H_2(X, 1\Sigma_g^+)$	– 1,3363 ⁸	– 1,1223
$R = 1,4$, H. F.		

Tab. 2. Vergleich von berechneten und exakten Energiewerten für H und H_2 (in at. Einh.).

Punkte der Hyperfläche werden in der Symmetrie C_{2v} bestimmt. Speziallagen sind das gleichseitige Dreieck (D_{3h}) und die symmetrisch lineare Anordnung ($D_{\infty h}$). Sie werden besonders berücksichtigt. Für die Berechnung der Integrale und die SCF-Rechnung wird eine abgeänderte Version von IBMOL 2 benutzt⁶. Inwieweit die verwendete Basis die be-

⁵ S. HUZINAGA, J. Chem. Phys. 42, 1293 [1965].

trachteten Systeme zu beschreiben vermag, zeigt Tab. 2 durch Vergleich einiger berechneter Energierößen von H und H_2 mit den exakten Werten.

D. Resultate

In C_{2v} -Symmetrie bilden die 3 Wasserstoffkerne ein gleichschenkliges Dreieck. R' sei darin die Grundseite, R die Höhe. Betrachten wir zunächst den Fall $R' = 1,4$ bohr, $R \gg R'$, d. h. schwache Wechselwirkung zwischen H_2 im Gleichgewichtsabstand und einem H-Atom. Der tiefste Zustand ist ein 2A_1 -Zustand aus $H_2(X, ^1\Sigma_g^+)$ und $H(1s)$. Die nächsten Terme dieser Rasse entstehen aus $H_2(X, ^1\Sigma_g^+)$ und $H(2s, 2p_z)$. Das Molekülfeld von H_2 bewirkt in erster Näherung die Aufspaltung der in nichtrelativistischer Näherung entarteten Niveaus 2s und 2p von H, d. h. es kommt zur Hybridbildung. Das Hybrid, dessen elektronenarme Seite zum H_2 zeigt, liegt energetisch tiefer (Abb. 3). Darin kommt die elektronenabstoßende Wirkung der abgeschlossenen Schale von H_2 zum Ausdruck. Aus diesem Zustand entwickelt sich bei Verminderung von R eine anziehende Potentialfläche. Das andere Hybrid führt dagegen zu einer abstoßenden Kurve,

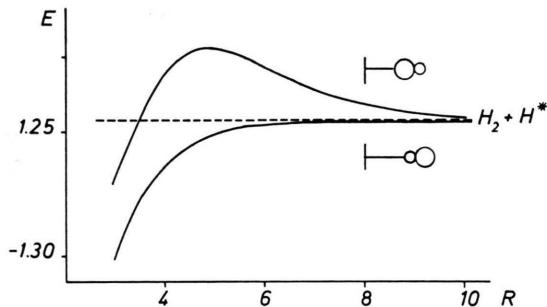


Abb. 3. 2A_1 -Terme aus $H_2 + H$ ($n=2$), $R'=1,4$.

die später ihren Charakter durch Wechselwirkung mit höheren Termen der gleichen Rasse umkehrt (z. B. $H_2^+ + H^-$). Die Höhe des Buckels in der Potentialkurve beträgt ca. 0,6 eV. Die Wellenfunktionen lassen sich näherungsweise durch die Konfigurationen $\Phi_1^2 \Phi_+$ und $\Phi_1^2 \Phi_-$ beschreiben, wobei Φ_\pm im wesentlichen Linearkombinationen von $2s_c$ und $2p_{zc}$ sind (Tab. 3). Der große Wert der s-Komponente für große R -Werte in Φ_+ muß kein physikalischer Effekt sein, sondern mag daher röhren, daß die verwendete Basis zu einem tieferen Energiewert für das 2s-Niveau von H führt als für das 2p-Niveau (Tab. 2). Die berechnete asymptotische Energie für die beiden Zustände ist $-1,246$ at. Einh. bzw. $-1,245$ at. Einh., die exakte Energie ist $-1,2994$ [$E(H_2; X, ^1\Sigma_g^+) = -1,1744$, $E(H, 2s) = -0,125$] ⁷. Die Differenz beruht im wesentlichen auf der nicht berücksichtigten Korrelationsenergie für den Grundzustand von H_2 (0,041 at. Einh.) und zu einem geringeren Teil auf der mangelhaften Darstellung des SCF-Limits von H_2 .

Abbildung 4 zeigt die Potentialkurven entlang der Reaktionskoordinate $R'(R)$ für das System $H_2(X, ^1\Sigma_g^+) + H(2s)$. Bei festgehaltenen R wird R' so gewählt, daß $E(R')$ (die Energie des zweiten 2A_1 -Zustandes) ein Minimum ist. Diese Potentialfläche hat in D_{3h} -Symmetrie ein absolutes Minimum beim Abstand $R' = 1,62$ bohr. Die Funktion hat dort die Rasse $^2A_1'$, sie ist also im Gegensatz zum tiefsten Zustand von H_3 nicht entartet. Das Minimum hat ungefähr die gleiche Geometrie wie das von H_3^+ im Grundzustand (Sym. D_{3h} , $R' = 1,68$ bohr) ⁹. Bei Verringerung von R bis zur linearen Anordnung geht die Wellenfunktion dieses Zustandes in ein $^2\Pi_u$ über. Die Energie in linearer Anordnung liegt noch beträchtlich unter der asymptotischen Energie der Ausgangszustände. Einzelheiten

R	a^+	b^+	E_{SCF}	E_{CI}	a^-	b^-	E_{SCF}	E_{CI}
10,0	0,884	0,466	- 1,2463	- 1,2463	0,461	- 0,881	- 1,2451	- 1,2451
8,0	0,832	0,533	- 1,2465	- 1,2465	0,533	- 0,811	- 1,2392	- 1,2393
6,0	0,840	0,541	- 1,2476	- 1,2477	0,486	- 0,764	- 1,2241	- 1,2246
5,0	0,864	0,504	- 1,2501	- 1,2510	0,432	- 0,751	- 1,2132	- 1,2167
4,0	0,916	0,397	- 1,2584	- 1,2636	0,274	- 0,714	- 1,2183	- 1,2284

Tab. 3. Analyse der Terme 2A_1 aus $H_2(X, ^1\Sigma_g^+)$ und $H(2s, 2p_z)$ für $R'=1,4$, $R \geq 4$. $a_\pm = (\Phi_\pm, 2s_c)$, $b_\pm = (\Phi_\pm, 2p_{zc})$, E_{SCF}^\pm ist die Energie der 1-Det.-Funktion mit der Konfiguration $\Phi_1^2 \Phi_\pm$, E_{CI}^\pm die Energie einer beschränkten CI-Rechnung.

⁶ D. R. DAVIS u. E. CLEMENTI, IBMØL, Quantum Chem. Progr. Exchange, Program 92.

⁷ W. KOLOS u. L. WOLNICWICZ, J. Chem. Phys. **43**, 2429 [1965].

⁸ W. KOLOS u. C. C. J. ROOTHAAN, Rev. Mod. Phys. **32**, 219 [1960].

⁹ H. CONROY, J. Chem. Phys. **41**, 1341 [1964].

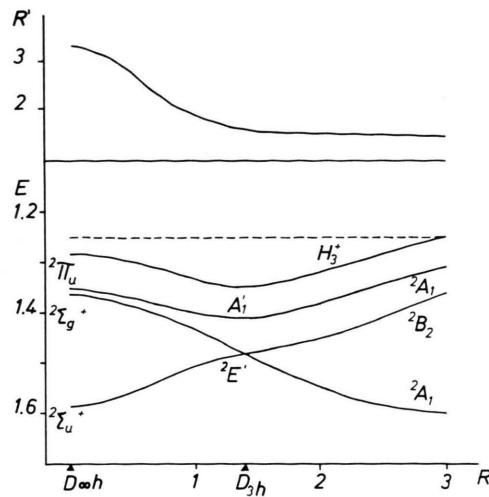


Abb. 4. Reaktionskoordinate $R'(R)$ und Potentialkurven entlang der Reaktionskoordinate. H_3^+ -Kurve nach CONROY⁹. Die punktierte Linie kennzeichnet die asymptotische Energie von $H_2 + H(2s)$.

über die Energiewerte und geometrischen Größen entlang der Reaktionskoordinate enthält Tab. 4. Die Potentialkurve liegt stets beträchtlich unter der entsprechenden Kurve für den H_3^+ -Grundzustand. Diese Differenz würde bei genaueren Rechnungen noch zu-

R	R'	E	Sym.	Darst.
∞	1,4	-1,247	C_{2v}	2A_1
1,40	1,62	-1,4117	D_{3h}	$^2A_1'$
3,25	0	-1,3501	$D_{\infty h}$	$^2\Pi_u$

Tab. 4. $E(R, R')$ für den ersten angeregten 2A_1 -Zustand von H_3 entlang der Reaktionskoordinate.

nehmen, da für H_3^+ die nahezu exakten Werte von CONROY⁹ verwendet wurden, die hier berechneten Werte für H_3 auf Grund der verwendeten Methode jedoch um 1–2 eV zu hoch liegen.

Die Abb. 5 und 6 zeigen zwei weitere Schritte durch die Potentialhyperfläche. Diese Kurven sind mit den Korrelationsdiagrammen in Abb. 1 und Abb. 2 zu vergleichen. Die Überkreuzungen der Zustände $^2A_1'$ und $^2E'$ in der Geometrie D_{3h} findet in einem Energienbereich statt, der wesentlich über der asymptotischen Energie von $H_2(X, ^1\Sigma_g^+)$ und $H(2s)$ liegt. Allerdings kommen sich die beiden Potentialkurven im Energienbereich von -1,25 at. Einheit. bereits sehr nahe (Abstand 0,3 eV). Eine enge Koppelung zwischen beiden Zuständen erscheint hier deshalb durchaus möglich. In der Symmetrie $D_{\infty h}$ erkennt man die vermiedene Überkreuzung der beiden

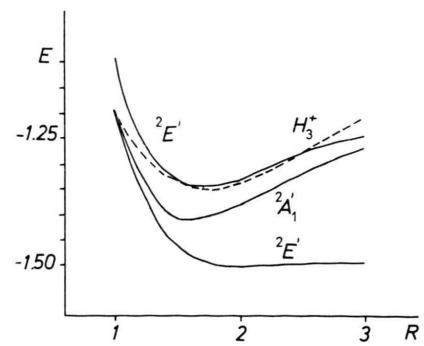


Abb. 5. Potentialkurven H_3 , Sym. D_{3h} [H_3^+ nach CONROY⁹].

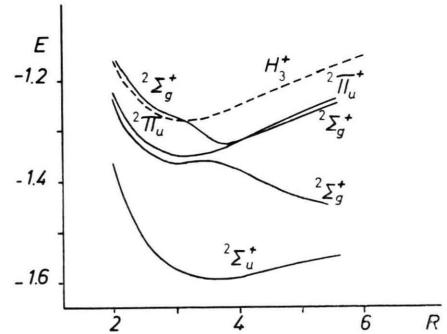


Abb. 6. Potentialkurven H_3 , Sym. $D_{\infty h}$ [H_3^+ nach CONROY⁹].

$^2\Sigma_g^+$ -Kurven. In dieser Geometrie überschneiden sich folglich die Potentialkurve von $^2\Pi_u$ [aus $H_2(^1\Sigma_g^+)$ und $H(2s)$ entlang C_{2v}] und die diabatische Kurve, die entweder in 3 H-Atome zerfällt (entlang $D_{\infty h}$) oder in $H_2(^1\Sigma_g^+)$ und H [entlang der Reaktionskoordinate $R'(R)$]. In beiden Schnitten findet man im Energienbereich bis -1,25 at. Einheit. einen beträchtlichen Abstand zwischen den betrachteten Flächen von H_3 ($^2A_1'$ bzw. $^2\Pi_u$) und der Potentialfläche von H_3^+ .

E. Reaktion von H_2 mit metastabilen H-Atomen

Die metastabilen H-Atome werden bei Annäherung in C_{2v} -Symmetrie mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit der oberen oder der unteren Potentialfläche folgen (Abb. 3). Der Potentialwall in der oberen Fläche ist mit 0,6 eV höher als die kinetische Energie der H-Atome in den Versuchen von Comes (max. 0,45 eV). Auf dieser Fläche kann es folglich zu keiner Reaktion kommen. Nach Verlassen des Wechselwirkungsbereichs haben die H-Atome einen

gewissen 2p-Charakter. Die obere Potentialfläche trägt damit zum Querschnitt der Reaktion 1 bei.

Teilchen auf der unteren Fläche gelangen sowohl entlang der Reaktionskoordinate (in der Sym. $D_{\infty h}$) als auch bei Schwingungen senkrecht zur Reaktionskoordinate (z. B. in der Sym. D_{3h}) in Bereiche, in denen eine nichtadiabatische Kopplung mit Zuständen möglich ist, die zu den Produkten der Reaktion 2 führen. Ein Schnitt durch die Potentialfläche senkrecht zur Reaktionskoordinate ergibt für große Werte von R ein enges Tal (bestimmt durch die Potentialkurve von H_2 im Grundzustand), in der Umgebung des Minimums der Fläche eine im Vergleich dazu sehr weite Mulde (Abb. 5). Diese Form der Potentialfläche läßt vermuten, daß Teilchen mit wenig Überschußenergie in der Mulde vielfach reflek-

tiert werden, bevor sie die Mulde entlang des schmalen Eingangskanals wieder verlassen können, d. h. die Reaktion verläuft über die Bildung eines Stoßkomplexes. Bei allen Schnitten durch die Potentialfläche ergibt sich ein energetisch großer Abstand zur H_3^+ -Fläche. Eine Kopplung zwischen diesen beiden Flächen und damit eine Autoionisation (Reaktion 3) sollte deshalb mit einer viel geringeren Wahrscheinlichkeit auftreten als der Zerfall in Neutralteilchen. All diese Folgerungen stehen in Einklang mit den experimentell gefundenen Reaktionsquerschnitten.

Die numerischen Rechnungen wurden auf der IBM-7090 der GMD, Bonn, durchgeführt. — Herrn Prof. Dr. F. J. COMES danke ich für den Hinweis auf die vorliegenden Probleme, Herrn Prof. Dr. K. H. HANSEN und Herrn Dr. E. SCHWARZ für kritische Diskussionen.

Untersuchungen über das Verhalten der chemischen Bindung im elektrischen Feld. IV.

P. DROSSBACH und P. SCHMITTINGER

Physikalisch-Chemisches und Elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. 25 a, 1269—1273 [1970]; eingegangen am 6. Mai 1970)

Es wurden nach dem SCF-LC(LCGO)-Verfahren die folgenden Moleküle gerechnet: H_2 ohne und mit elektrischem Feld, HCl , $HClO$, LiF ohne und mit Feld, $LiCl$, NaF und $NaCl$. Die Dichte-Verteilungsfunktionen der Orbitale des LiF und die Orbitalschwerpunkte aller Moleküle wurden aufgezeichnet.

Zum Abschluß unserer Untersuchungen¹ über die chemische Bindung im elektrischen Feld haben wir noch teils mit, teils ohne Feld einige Moleküle nach dem SCF-LCGO-Verfahren gerechnet, die bei unseren experimentellen elektrochemischen Arbeiten in wäßrigen Lösungen und gesmolzenen Salzen von Interesse waren. Auf Grund der früheren Arbeiten¹ konzentrierten wir unsere Aufmerksamkeit auf die Ermittlung der Dichte-Verteilungsfunktionen und ihre Verschiebungen, die besonders deutlich an den Änderungen der Orbitalschwerpunkte beobachtet werden können. Für unsere Zwecke erschien uns eine Genauigkeit von 93 bis 99% ausreichend, da nach unseren Erfahrungen an Vergleichsrechnungen über das Verhalten der Orbitale mit verschiedenen Ansätzen bei zunehmender Anzahl an Gauß-Funktionen mit den Eigenwerten auch die Eigenfunktionen mit hinreichender Genauigkeit erhalten werden.

Das H_2 -Molekül wurde mit 6 Gauß-Funktionen bei 3 verschiedenen Feldstärken parallel zur Molekülachse und einer Feldstärke senkrecht zur Achse gerechnet. Beim Abstand der H-Atome von 1,40 at. Einh. wurden die Werte der Tab. 1 erhalten.

Feldstärke	Ges. Energie	Ionis. Energie	Dipol-mom.	Polarisierbarkeit
parallel				
0	— 1,12177	— 0,59376	0	0
0,001	— 1,12178	— 0,59376	— 0,0067	(10)
0,01	— 1,12215	— 0,59381	— 0,0675	(7,6)
0,20	— 1,24986	— 0,67642	— 1,2247	6,4
senkrecht				
0,01	— 1,12207	— 0,59244	— 0,0450	6,0

Tab. 1.

Zur Berechnung beim Feld senkrecht zur Molekülachse wurde die Zahl der Gauß-Funktionen verdoppelt und flexibel oberhalb und unterhalb der Mole-

¹ P. DROSSBACH u. P. SCHMITTINGER, Z. Naturforsch. 25 a, 823, 827, 834 [1970].