

# Molekülstrukturen von Phosphorverbindungen

## I. Trimethylphosphat

H. Oberhammer

Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1140–1144 [1973]; eingegangen am 16. April 1973)

### *Molecular Structure of Phosphorus Compounds. I. Trimethylphosphate*

The molecular structure of Trimethylphosphate  $\text{O}=\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  has been determined in the vapour phase by electron diffraction. The best fit of the experimental scattering intensity was obtained by assuming two rotational isomers with  $\text{C}_3$ -symmetry occurring in a ratio of approximately 3:1. The geometric parameters and mean square amplitudes are given in the article.

## Einleitung

Die Struktur von Trimethylphosphat war bereits Anlaß zu mehreren schwingungsspektroskopischen Untersuchungen. Interessant ist dabei vor allem die Stellung der Methoxygruppen in diesem Molekül, die durch die Diederwinkel  $\tau$  zwischen den  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ - und  $\text{O}-\text{P}=\text{O}$ -Ebenen beschrieben wird (s. Abbildung 1). ( $\tau$  kann auch als Drehwinkel der Methoxygruppe um die  $\text{P}-\text{O}$ -Bindung aufgefaßt werden.) Dabei soll der Diederwinkel von der trans-Stellung der Methoxygruppen (Abb. 1) aus gemessen werden. Diese Konformation ( $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie,  $\tau=0^\circ$ ) ist aus sterischen Gründen sehr ungünstig, da Abstände zwischen einzelnen Wasserstoffatomen verschiedener Methylgruppen in dieser Stellung zu klein werden (ca. 1 Å bei Annahme „vernünftiger“ Bindungsabstände und Bindungswinkel). Die Auswertung der Ultrarot- und Raman-Spektren durch Mortimer<sup>1</sup> und Marsault-Hérail<sup>2</sup> ergab mindestens  $\text{C}_3$ -Symmetrie für dieses Molekül, also gleich große Diederwinkel bei allen Methoxygruppen. Die Verdoppelung einiger Schwingungsbanden in den Spektren der gasförmigen und flüssigen Phase wurde durch das Vorliegen von zwei Rotationskonformeren erklärt. Maïants et al.<sup>3</sup> berechneten mit Hilfe eines angenommenen Kraftfeldes die Lage einiger Normalschwingungen für vier verschiedene Rotationskonformere, und zwar zwei mit  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie ( $\tau=0^\circ$  bzw.  $\tau=180^\circ$ ), eines mit  $\text{C}_3$ -Symmetrie ( $\tau=90^\circ$ ) und eines mit  $\text{C}_s$ -Symmetrie. Durch Vergleiche der theoretisch berechneten Verschiebungen mit der experimentellen Frequenzdifferenz der verdoppelten  $\nu_s(\text{P}-\text{O})$  schließen sie, daß die beiden Rotationskonformere  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie mit  $\tau=180^\circ$  bzw.  $\text{C}_3$ -Symmetrie mit  $\tau=90^\circ$  besitzen.

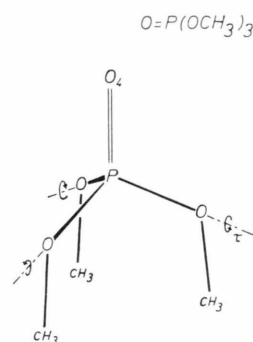


Abb. 1. Schematische Darstellung des Moleküls  $\text{O}=\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ .

Hornung et al.<sup>4</sup> geben die Valenzkraftkonstanten für Verbindungen der Klasse  $\text{O}=\text{P}(\text{OCH}_3)_n\text{Cl}_{3-n}$ ,  $n=0, 1, 2, 3$ , an, die qualitative Aussagen über die Bindungsabstände in dieser Molekülreihe erlauben. Um quantitative Information über Bindungsabstände, Bindungswinkel und vor allem über die Stellung der Methoxygruppen im Trimethylphosphat zu erhalten, wurde eine Strukturbestimmung mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen durchgeführt.

## Experiment

Die zur Strukturuntersuchung verwendete Probe wurde kommerziell bezogen und gaschromatographisch gereinigt. Die Beugungsaufnahmen wurden mit dem Gasdiffraktograph KD-G2<sup>5</sup> bei zwei verschiedenen Kameraabständen (Abstand Gaseinlaßdüse – Photoplatte) gewonnen, und zwar bei 500 mm und 250 mm. Die Beschleunigungsspannung für die Elektronen betrug in beiden Fällen ca. 60 kV. Die Probe mußte auf ca. 95 °C erwärmt werden, um den für das Beugungsexperiment erforderlichen Dampfdruck zu erhalten. Die Temperatur der Gaseinlaßdüse betrug ca. 100 °C. Eine gaschromatogra-



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 digitalized 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.

phische Kontrolle der Probe nach dem Experiment zeigte, daß durch das Erwärmen keine Veränderung der Probe eingetreten war.

Die zur Festlegung der  $s$ -Skala ( $s = 4\pi/\lambda \cdot \sin \vartheta/2$ ,  $\vartheta$  = Streuwinkel) benötigte Wellenlänge der Elektronen wurde mit Hilfe einer Eichbeugung an ZnO bestimmt.

Sie betrug  $\lambda_{500} = 0,04923 \pm 0,00003 \text{ \AA}$

bzw.  $\lambda_{250} = 0,04928 \pm 0,00003 \text{ \AA}$

für die beiden Kameraabstände. Der im Experiment erfaßte Streuwinkelbereich reichte von  $s = 1,4 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $s = 17 \text{ \AA}^{-1}$  für 500 mm Kameraabstand bzw. von  $s = 7,0 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $s = 34 \text{ \AA}^{-1}$  für 250 mm Kameraabstand. Bei jedem Kameraabstand wurden von den vier unterschiedlich lange belichteten photographischen Platten zwei ausgewählt und getrennt ausgewertet. Diese Auswertung und die Bestimmung der experimentellen modifizierten molekularen Intensitätsfunktion  $M^{\text{expt}}(s)$  erfolgte nach dem üblichen Verfahren<sup>6</sup> (Abbildung 2). Dabei wurde besondere Sorgfalt bei der Bestimmung des experimentellen Untergrundes angewandt. Ausgehend von verschiedenen näherungsweise angenommenen Untergrundfunktionen wurden diese nach der in<sup>6</sup> angegebenen Methode verbessert. Die so bestimmten experimentellen Untergrundfunktionen stimmten in allen Fällen miteinander überein, wenn der Vorgang der schrittweisen Verbesserung oft genug wiederholt wurde.

## Strukturbestimmung

Die durch Fourier-Sinus-Transformation der experimentellen modifizierten molekularen Intensitätsfunktion berechnete Radialverteilungsfunktion

$$\text{RVF}^{\text{expt}}(r) = \int_0^{s_{\text{min}}} s M^{\text{theo}}(s) e^{-\gamma^2 s^2} \sin s r \, ds \\ + \int_{s_{\text{min}}}^{s_{\text{max}}} s M^{\text{expt}}(s) e^{-\gamma^2 s^2} \sin s r \, ds$$

ist in Abb. 3 angegeben.  $s_{\text{min}}$  und  $s_{\text{max}}$  geben dabei den im Experiment erfaßten Streuwinkelbereich ( $1,4 \text{ \AA}^{-1}$  bzw.  $34,0 \text{ \AA}^{-1}$ ) an. Die Dämpfungskonstante  $\gamma$  wurde aus der Beziehung

$$\exp\{-\gamma^2 s_{\text{max}}^2\} = 0,1$$

bestimmt. Im Bereich  $0 < s < s_{\text{min}}$  wurde die experimentelle Intensitätsfunktion durch die für ein Molekülmodell berechnete theoretische Intensitätsfunktion ersetzt.

Unter der Annahme, daß nur ein einziges Rotationskonformerer mit  $C_3$ -Symmetrie vorliegt, konnten auf Grund der experimentellen Radialverteilungsfunktionen mit Hilfe von Modellrechnungen vorläufige geometrische Parameter für die Struktur von Trimethylphosphat bestimmt werden. (Modellrechnungen unter Annahme von  $C_s$ -Symmetrie ergaben in allen Fällen schlechtere Übereinstimmung zwischen theoretischer und experimenteller Radialver-

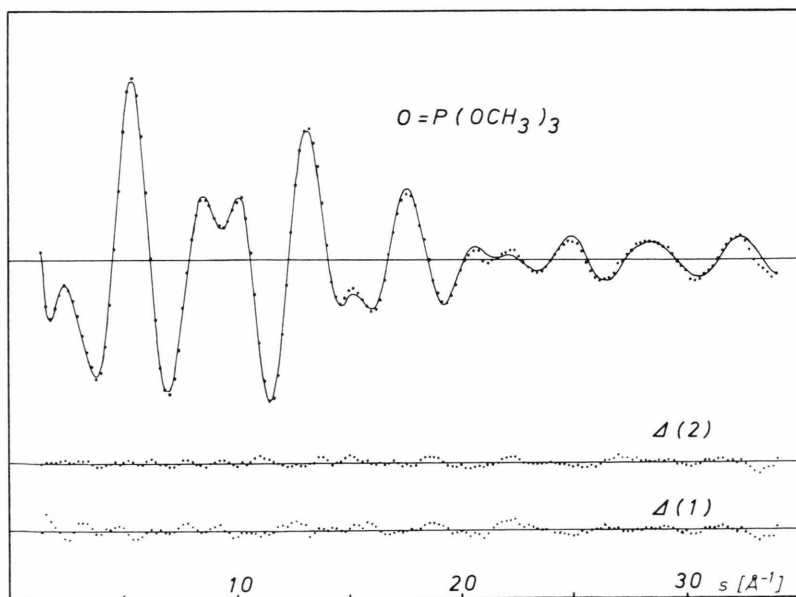


Abb. 2. Modifizierte molekulare Intensitätsfunktion; Punkte:  $s M^{\text{expt}}(s)$ , ausgezogene Kurve:  $s M^{\text{theo}}(s)$  für Ergebnisse in Spalte B der Tab. 1 und Tab. 2;  $\Delta(1)$ : Differenzkurve bei Annahme eines Rotationskonformers;  $\Delta(2)$ : Differenzkurve bei Annahme eines Gemisches von zwei Rotationskonformeren.

teilungsfunktion.) Gute Übereinstimmung zwischen  $RVF^{\text{theo}}(r)$  und  $RVF^{\text{exp}}(r)$  ergab sich bei einem Diederwinkel  $\tau$  von etwa  $30^\circ$ . Ausgehend von diesem vorläufigen Molekülmodell wurden die geometrischen Parameter und Schwingungsamplituden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (MkF) verfeinert. Die MkF wurde dabei auf die modifizierte molekulare Intensitätsfunktion angewandt. Die verwendete Gewichtsmatrix war diagonal mit folgenden Werten für die Diagonalelemente:

$$\begin{aligned} W(s_i) &= \exp\{-a(3-s_i)\} \quad \text{für } 1,4 < s_i \leq 3, \\ W(s_i) &= 1 \quad \text{für } 3 < s_i \leq 30, \\ W(s_i) &= \exp\{-b(s_i-30)\} \quad \text{für } 30 < s_i \leq 34. \end{aligned}$$

Die Konstanten  $a$  und  $b$  ergeben sich aus den Bedingungen  $W(1,4) = 0,25$  und  $W(34) = 0,1$ . Als Schrittweite  $(s_{i+1} - s_i)$  wurde ein Wert von  $\Delta s = 0,2$  gewählt.

Außer der Annahme einer  $C_3$ -Symmetrie, d. h. gleiche Diederwinkel  $\tau$  für alle drei Methoxygruppen, wurden bei der MkF-Analyse noch folgende Annahmen für die Schwingungsamplituden getroffen:

1.  $l(P=O) = l(P-O) - 0,004 \text{ \AA}$ ,
2.  $l(O_1 \dots O_3) = l(O_1 \dots O_4)$  (s. Abb. 1),
3. Werte für die Schwingungsamplituden für ungebundene C...H-, O...H- und H...H-Abstände wurden angenommen und nicht verfeinert.

Tab. 1. Geometrische Parameter für  $O=P(OCH_3)_3$ . Spalte A: ein Rotationskonformer; Spalte B: Gemisch von zwei Rotationskonformeren.

	A	B
P=O	$1,477 \pm 0,006$	$1,477 \pm 0,006$
P-O	$1,580 \pm 0,002$	$1,580 \pm 0,002$
O-C	$1,432 \pm 0,005$	$1,432 \pm 0,005$
C-H	$1,103 \pm 0,012$	$1,102 \pm 0,011$
$\angle OPO$	$105,0 \pm 2,9^\circ$	$105,2 \pm 4,6^\circ$
$\angle POC$	$118,3 \pm 1,5^\circ$	$118,4 \pm 1,6^\circ$
$\angle OCH$	$110,3 \pm 1,9^\circ$	$110,5 \pm 2,0^\circ$
$\tau_1^a$	$29,4 \pm 6,5^\circ$	$27,3 \pm 11,4^\circ$
$\tau_2^a$	—	$111,8 \pm 22,3^\circ$
$C(\tau_1)^b$	100%	$74\% \pm 14\%$
$\sigma^c$	0,31	0,20

<sup>a</sup> Diederwinkel zwischen P-O-C- und O=P-O-Ebenen.

<sup>b</sup> Anteil des Rotationskonformeren mit Diederwinkel  $\tau_1$ .

<sup>c</sup>  $\sigma = \sum W_i [s_i M^{\text{exp}}(s_i) - s_i M^{\text{theo}}(s_i)]^2$ .

$W_i$ : Gewichtsmatrix.

Die Ergebnisse dieser MkF-Analyse sind in Tab. 1, Spalte A, bzw. Tab. 2, Spalte A, aufgeführt. Diese Werte sind Mittelwerte aus den für beide Plattensätze getrennt durchgeführten Rechnungen, die angegebene

nen Fehlergrenzen sind die dreifachen Werte der aus der MkF-Analyse sich ergebenden Standardfehler. Hierbei wurden jeweils die größeren Standardfehler beider Rechnungen verwendet. Die Abweichungen der einzelnen Parameter beider Rechnungen liegen in allen Fällen innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen, in den meisten Fällen innerhalb der Standardabweichungen. Die Übereinstimmung zwischen  $RVF^{\text{exp}}(r)$  und der mit den so gewonnenen Parametern berechneten  $RVF^{\text{theo}}(r)$  ist sehr gut im Bereich  $0 < r < 2,8 \text{ \AA}$ . Erst bei größeren interatomaren Abständen wird die Übereinstimmung schlechter (s. Abb. 3, Differenzkurve  $\Delta(1)$ ). Besonders die in  $RVF^{\text{exp}}(r)$  im Bereich  $4,0 < r < 4,6 \text{ \AA}$  auftretende Schulter fehlt in der für dieses Molekülmodell berechneten  $RVF^{\text{theo}}(r)$  fast völlig. Unabhängig von den bei der Auswertung verwendeten photographischen Platten und den verschiedenen näherungsweise angenommenen Untergrundfunktionen trat diese Schulter nach den Untergrundverbesserungen in  $RVF^{\text{exp}}(r)$  auf.

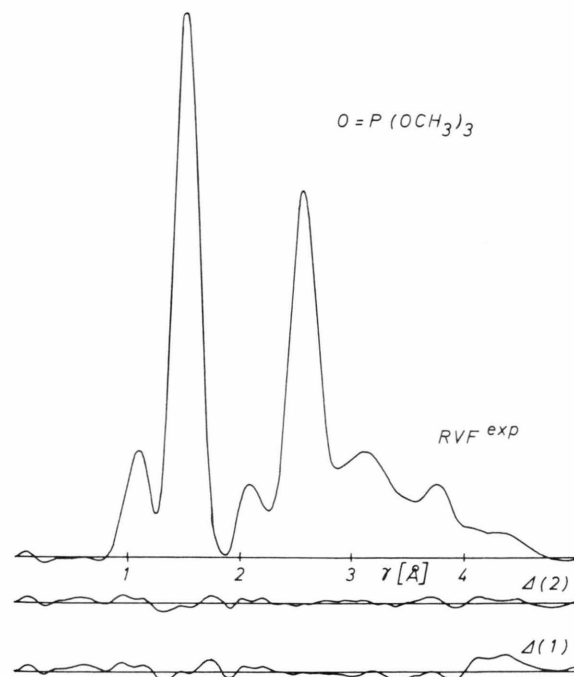


Abb. 3. Experimentelle Radialverteilungsfunktion.  $\Delta(1)$ : Differenzkurve  $[RVF^{\text{exp}}(r) - RVF^{\text{theo}}(r)]$  bei Annahme eines Rotationskonformeren;  $\Delta(2)$ : Differenzkurve bei Annahme eines Gemisches von zwei Rotationsisomeren.

Modellrechnungen zeigen, daß bei Annahme eines größeren Diederwinkels ( $\tau > 90^\circ$ ) in  $RVF^{\text{theo}}(r)$  ebenfalls eine Schulter in diesem Bereich auftritt,

die hauptsächlich den ungebundenen C...C-Abständen entspricht. Allerdings ist diese, verglichen mit  $RVF^{\text{expt}}(r)$  flächenmäßig zu groß und außerdem ist bei großen Diederwinkeln die Übereinstimmung zwischen  $RVF^{\text{theo}}(r)$  und  $RVF^{\text{expt}}(r)$  im Bereich  $2,8 < r < 4,0 \text{ \AA}$  schlecht. Daraus kann geschlossen werden, daß eine bessere Anpassung der experimentellen Intensitätsfunktion und damit eine bessere Anpassung der  $RVF^{\text{expt}}(r)$  im gesamten Bereich durch Annahme von zwei Rotationskonformeren erzielt werden kann. Ausgehend von verschiedenen Startwerten für die Diederwinkel  $\tau_1$  und  $\tau_2$  beider Konformeren und die relativen Anteile wurden bei einer weiteren MkF-Analyse die in Tab. 1, Spalte B, und Tab. 2, Spalte B, angegebenen Werte für die geometrischen Parameter bzw. Schwingungsamplituden erhalten. Diesen Rechnungen liegt die Annahme zugrunde, daß beide Konformeren keine niedrigere Symmetrie als  $C_3$  besitzen und sich nur durch ihre Diederwinkel  $\tau_1$  und  $\tau_2$  unterscheiden, während die Bindungsabstände, Bindungswinkel und sämtliche Schwingungsamplituden für beide Strukturen gleich sind. Für die in Spalte B der Tab. 1 und Tab. 2 aufgeführten Parameter gilt hinsichtlich Mittelwertbildung und Fehlergrenzen dasselbe wie für die Werte in den Spalten A.

Tab. 2. Schwingungsamplituden für  $O=P(OCH_3)_3$ . Spalte A: ein Rotationskonformer; Spalte B: Gemisch von zwei Rotationskonformeren.

	A	B
$l(P=O)$	$0,044 \pm 0,002$	$0,043 \pm 0,002$
$l(P-O)$	$0,048 \pm 0,002$	$0,047 \pm 0,002$
$l(O-C)$	$0,043 \pm 0,005$	$0,042 \pm 0,006$
$l(C-H)$	$0,072 \pm 0,011$	$0,074 \pm 0,010$
$l(O \dots O)$	$0,105 \pm 0,021$	$0,105 \pm 0,026$
$l(P \dots C)$	$0,078 \pm 0,015$	$0,083 \pm 0,012$
$l(O1 \dots C3)$	$0,217 \pm 0,029$	$0,238 \pm 0,072$
$l(O1 \dots C2)$	$0,237 \pm 0,038$	$0,252 \pm 0,084$
$l(O4 \dots C)$	$0,205 \pm 0,016$	$0,196 \pm 0,034$
$l(C \dots C)$	$0,152 \pm 0,058$	$0,157 \pm 0,072$
$l(O1 \dots H1)$	$0,088 \pm 0,016$	$0,092 \pm 0,019$
$l(O \dots H)$	0,200	0,200
$l(C \dots H)$	0,200	0,200
$l(H \dots H)$	0,200	0,200

Die Summe der Fehlerquadrate

$$\sigma = \sum_i W(s_i) [s_i M^{\text{theo}}(s_i) - s_i M^{\text{expt}}(s_i)]^2,$$

die ein Maß für die Güte der Anpassung der experimentellen Intensitätsfunktion ist, sinkt bei Annahme von zwei Konformeren von 0,31 auf 0,20. Diese Verbesserung ist erheblich, wenn man berück-

sichtigt, daß der Anteil, den die von  $\tau_1$  bzw.  $\tau_2$  abhängenden interatomaren Abstände zur gesamten Streuintensität beitragen, gering ist. Das ist auch daraus ersichtlich, daß in  $RVF^{\text{theo}}(r)$  Unterschiede zwischen verschiedenen Konformeren nur im Bereich  $r > 2,8 \text{ \AA}$  auftreten. Die Ergebnisse für die Bindungslängen und Bindungswinkel beider MkF-Analysen (ein bzw. zwei Rotationskonformere) unterscheiden sich kaum voneinander. Der Diederwinkel  $\tau_1$  des mit größerem Anteil ( $74\% \pm 14\%$ ) auftretenden Konformeren ändert sich gegenüber der ersten MkF-Analyse (Spalte A) innerhalb der Fehlergrenzen nicht.

## Diskussion

Corbridge<sup>7</sup> gibt eine Zusammenstellung von Strukturdaten für eine Reihe von Phosphaten an, die mit Hilfe der Röntgen-Strukturanalyse gewonnen wurden. Die dort bestimmten Mittelwerte für einige typische geometrische Parameter dieser Verbindungskategorie, nämlich

$$P-O = 1,48 \pm 0,04 \text{ \AA}, \quad P-O = 1,59 \pm 0,04 \text{ \AA}, \\ O-C = 1,44 \pm 0,04 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad \angle POC = 120^\circ \pm 6^\circ$$

stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den für das Trimethylphosphat ermittelten Werten für die entsprechenden Parameter (Tab. 1) überein.

Das hier mit Hilfe der Elektronenbeugung festgestellte Auftreten von zwei Rotationskonformeren in der Gasphase stimmt mit der Interpretation der Ultrarot- und Raman-Spektren<sup>1</sup> für die flüssige Phase des Trimethylphosphats überein. Allerdings können die Diederwinkel der Methoxygruppen beider Konformeren und ihre relativen Anteile nur mit großen Fehlergrenzen bestimmt werden. Um genauere Information über die Stellung und eventuell über die Beweglichkeit der Methoxygruppen in Phosphorsäureestern zu erhalten, sollen weitere Moleküle dieser Verbindungskategorie hinsichtlich ihrer Struktur untersucht werden.

Mein Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die Elektronenbeugungsanlage Herrn Prof. W. Zeil als Leihgabe zur Verfügung gestellt hat, Herrn Prof. W. Zeil für Unterstützung dieser Arbeit und anregende Diskussionen und Frau M. Wagner für die Durchführung der Gaschromatographischen Arbeiten.

- <sup>1</sup> F. S. Mortimer, *Spectrochim. Acta* **9**, 270 [1957].
- <sup>2</sup> F. Marsault-Hérail, *J. Chim. Phys.* **68**, 274 [1971].
- <sup>3</sup> L. S. Maïants, E. M. Popov u. M. I. Kabachnik, *J. Opt. and Spectr.* **7**, 108 [1959].
- <sup>4</sup> V. Hornung, O. Aboul Wafa, A. Leutz u. J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **380**, 137 [1971].
- <sup>5</sup> W. Zeil, J. Haase u. L. Wegmann, *Z. Instrumentenkunde* **74**, 84 [1966].
- <sup>6</sup> H. Oberhammer, *Z. Naturforsch.* **25 a**, 1497 [1970].
- <sup>7</sup> D. E. C. Corbridge, in: *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 3, Interscience Publishers, S. 211 f.

## Interactions of CO and O<sub>2</sub> with Ir(110) Surfaces

K. Christmann and G. Ertl

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Technische Universität, Hannover, Germany

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1144–1148 [1973]; received 2 May 1973)

LEED/Auger studies with Ir(110) revealed that the clean surface is reconstructed to a  $1 \times 2$ -structure, whereas the normal  $1 \times 1$ -structure can be stabilized by small amounts of carbon impurities. Carbon monoxide adsorbs with a mean heat of adsorption of 37 kcal/mole and forms a  $2 \times 1$ -structure without affecting the substrate "extra" diffraction spots. Adsorbed oxygen forms  $2 \times 2$ - and  $c2 \times 2$ -structures, whereby the diffraction features of the  $1 \times 2$ -structure disappear indicating that oxygen atoms cause place exchange process of the Ir surface atoms which is not the case with adsorbed CO. Carbon monoxide tends to dissociate at elevated temperatures. The catalytic oxidation of CO proceeds in a manner similar to that found with Pd and Pt surfaces.

### 1. Introduction

The platinum metals are successfully used as catalysts for the oxidation of carbon monoxide and the chemisorption of these gases has been frequently studied. Investigations with clean single crystal surfaces using low energy electron diffraction (LEED) and Auger electron spectroscopy (AES) have been performed particularly with platinum<sup>1,2</sup> and palladium<sup>3–6</sup>. Grant<sup>7,8</sup> reported the only (and not very extensive) results for Ir (111) and (100) surfaces. The clean Ir(100) surface exhibits not the normal periodicity of the surface atoms as expected from the termination of the bulk structure, but a reconstructed  $5 \times 1$ -structure, which is (similar as in the case of Au and Pt) attributed to the existence of a hexagonal structure of the topmost atomic layer<sup>7,9</sup>. In the following some investigations with a Ir(110) surface using LEED and AES will be described. This surface has also been found to deviate from the ideal lattice periodicity which causes some interesting consequences for the adsorption properties.

### 2. Experimental

The investigations were performed with a commercial LEED/Auger system (Varian) using a 4

grid optics and an additional glancing angle electron gun for Auger spectroscopy. A quadrupole mass spectrometer (Finnigan) served for recording flash desorption spectra and for monitoring the residual gas composition.

The sample was prepared as a cylindrical slice (diameter 6 mm, thickness 1 mm) from an Ir single crystal (purity 99.999%; Metals Research) by means of spark erosion. The sample holder consisted of two spot welded Ta wires which also served for resistance heating of the crystal. Temperature measurements were achieved by a small Pt/PtRh thermocouple spot welded to the sample. The base pressure of the vacuum system was in the low  $10^{-10}$  Torr range.

The sample surface was first mechanically polished (minimum grain size  $0.25 \mu$ ) and subsequently treated by different etching and electropolishing procedures. The best results were achieved with a melt of NaNO<sub>2</sub>, which however caused the formation of a thick oxide layer on the surface. Cleaning the surface in vacuo was a difficult task. The complete treatment included the following steps: a) oxygen treatment at 1000 °C and subsequent annealing at 1200 °C for a long period of time; b) argon ion bombardment (energy 450 eV, current density  $\sim 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>) for 500 h; c) annealing at 700 °C. The most pertinent surface contaminant was carbon which was identified by AES and diffuses into the bulk at elevated temperatures. Figure 1 shows an Auger spectrum of a clean and of a partially contaminated surface. No traces of impurities were detected in the former case.

Reprint requests to Prof. Dr. G. Ertl, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, D-8000 München, Sophienstraße 11 (present address).