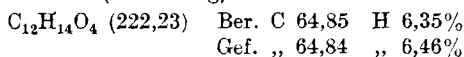


Neutralstoffe, Phenole und Monocarbonsäuren, während die Fraktion „LT“ zur Hauptsache Dicarbonsäuren enthielt.

Der „Ätherextrakt P“ blieb längere Zeit in einem verschlossenen Gefäß sich selbst überlassen. Nach etwa 3 Wochen hatten sich gelbe Krystalle abgeschieden (118 mg), die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Man krystallisierte sie aus Methanol-Wasser um und reinigte sie durch eine sorgfältige Hochvakuumsublimation weiter. (200—220°, 0,01 mm Druck, Kugelhörchen). Der Schmelzpunkt der schwach gelbgefärbten Verbindung lag dann bei 269—270° (Zersetzung).



Die Verbindung „Fx“ ist Stickstoff-frei und enthält keine Methoxylgruppe. Sie ist in verdünnter Lauge (ohne Farbvertiefung) sowie in verdünntem Ammoniak leicht löslich. Diese Lösungen zeigen im Licht der Quarzlampe keine Fluoreszenz.

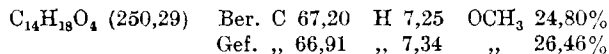
Methylester: 26 mg Substanz wurden mit 15 cm³ 3-proz. methanolischer Salzsäure 5 Stunden gekocht, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, einmal mit absolutem Methanol verdampft und der ölige Rückstand bei einem Druck von 0,02 mm im Kugelhörchen destilliert.

Spuren Vorlauf: Sdp. bis 140° (Luftbadtemperatur).

Hauptmenge: Sdp. 140—145° (Luftbadtemperatur).

Kein Nachlauf.

Das bei 140—145° übergegangene Öl erstarrte nach einiger Zeit und wurde durch Umlösen aus Äther-Petroläther und nochmalige Hochvakuumdestillation gereinigt. Smp. 99—100°.



Decarboxylierung.

37 mg „Fx“ hat man mit Calciumoxyd verrieben und über der freien Flamme erhitzt. Man erhielt ein nach Rohpetroleum riechendes farbloses Öl vom ungefähren Sdp. 200° (760 mm). Es liess sich trotz längerem Stehen im Eisschrank, auch nach dem Anmpfen mit Durol, nicht zur Krystallisation bringen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

154. Über Vinylchlorid und seine Polymerisationsprodukte. III. Zur Kenntnis der Polymerisation von Vinylchlorid in Lösung¹⁾

von H. E. Fierz-David und Hch. Zollinger.

(30. VIII. 45.)

1. Einleitung.

Die Zahl der in den letzten 15 Jahren auf dem Gebiete der Vinylhalogenidpolymerisation eingereichten Patente allein zeigt, welchen Umfang diese Industrie angenommen hat. Demgegenüber ist die Zahl der wissenschaftlichen Veröffentlichungen noch recht bescheiden. Arbeiten von *Staudinger*, *Marvel* u. a. konnten wohl einige Aufklärung

¹⁾ I und II vgl. Helv. **28**, 455, 1125 (1945).

über die Konstitution dieser Makromolekeln bringen, lassen aber heute noch wesentliche Fragen (Endgruppenkonstitution, Verzweigungsgrad usw.) offen. Aus den unzähligen Patentangaben können nur schwer Anhaltspunkte über die Abhängigkeit des für die technische Verwendbarkeit dieser Produkte wichtigen Polymerisationsgrades von den Reaktionsbedingungen klar erkannt werden. Es war deshalb der Zweck dieser Arbeit, die Polymerisationsbedingungen systematisch zu untersuchen. Die Untersuchungen wurden dabei auf die Lösungspolymerisation von Vinylchlorid beschränkt. Nicht nur andere Vinylverbindungen, sondern auch die technisch bedeutenden Mischpolymerisate wurden nicht behandelt, da dies den Rahmen dieser Arbeit überschreiten würde. Wir wählten für unsere Versuche die Methode der Polymerisation in organischen Lösungsmitteln, ob- schon heute technisch wohl fast ausschliesslich das sog. Emulsions- verfahren, d. h. die Polymerisation in wässriger Emulsion, zur An- wendung kommt. In Lösung lässt sich der Reaktionsverlauf besser verfolgen und zusätzliche Einflüsse (Art der Emulgatoren, Tröpfchen- grösse usw.) müssen nicht berücksichtigt werden.

2. Polymerisationsbedingungen.

Die Zahl der als geeignete Dispersionsmittel für die Vinyl- chloridpolymerisation bezeichneten Lösungsmittel ist sehr gross, da man schon bald, nachdem man sich mit dieser Reaktion in grösserm Maßstabe beschäftigte, erkannte, dass sich die Blockpolymerisation (d. h. des unverdünnten Vinylchlorids) nicht bewährte, weil die freiwerdende Reaktionswärme nur ungenügend abgeleitet werden konnte. Als Lösungsmittel sind sozusagen alle gebräuchlichen or- ganischen Flüssigkeiten in Patenten erwähnt worden, da sich mono- meres durch Druck oder Kühlung verflüssigtes Vinylchlorid mit allen diesen unbegrenzt mischen lässt. Das Polymere dagegen zeichnet sich durch eine äusserst geringe Löslichkeit aus. Gut wird es einzig in Tetrahydro-furan und ähnlichen Heterocyclen gelöst. Die in mehreren Patenten¹⁾ zu findende Bemerkung, dass als Verdünnungs- mittel ein solches verwendet werden solle, welches „das Monomere leicht, das Polymere schwer“ löst, scheint deshalb überflüssig und unerklärlich zu sein.

Nähere Untersuchungen, die mit verschiedenen Lösungsmitteln gemacht wurden, zeigten jedoch, dass diese Aussage in zwar etwas unklarer Ausdrucksweise eine wichtige Tatsache enthält: Bei Ver- wendung von Stoffen, in denen das Polymere praktisch überhaupt nicht löslich ist (niedere Paraffinkohlenwasserstoffe, aliphatische Al- kohole u. a.) entstehen nämlich schon rein äusserlich „besser“ aus-

¹⁾ Vgl. z. B. A. P. 2 057 429 und D.R.P. 671 749, *Carbide and Carbon*, Frdl. 25, 1104; E.P. 366 897, *Imp. Chem. Ind. Ltd.*, C. 1932, I, 2776.

sehende, rein weisse Polymerisate. Im Gegensatz dazu bildet sich bei sonst gleichen Bedingungen mit Toluol, Dioxan und Essigester, die ein grösseres (absolut gemessen aber immer noch sehr kleines) Lösevermögen für Polyvinylchlorid besitzen, spröde, unansehnliche braune oder graue Massen, deren Polymerisationsgrad¹⁾ weniger hoch ist. Der gegenüber dem theoretischen Wert zu kleine Chlorgehalt des Polymerisates deutet auf eine weitgehende Zersetzung der Molekel hin. Wir haben bereits in anderm Zusammenhang auf die diesbezüglichen Versuche hingewiesen und einige Beispiele angegeben²⁾.

Die erwähnte unklare Umschreibung des Lösungsmittels scheint demnach so auszulegen zu sein, dass nur solche Flüssigkeiten in Frage kommen, die das Polymere extrem schlecht lösen, nicht aber solche, die Polyvinylchlorid wenn auch schlecht, aber für diesen Zweck doch noch zu leicht lösen. Zur Gewinnung von Produkten mit niederm oder mittlerem Polymerisationsgrad stehen neuerdings noch andere Methoden zur Verfügung, die die Nachteile der Polymerisation in einer relativ gut lösenden Flüssigkeit nicht besitzen (siehe unten). Zur Erzielung höchster Polymerisationsgrade dagegen eignen sich Lösungsmittel wie Methanol, niedere Paraffine und ähnliche. Ein noch schlechteres Lösevermögen als diese hat Wasser, und es versteht sich, dass man versucht hat es zur Darstellung von sehr hochpolymerem Vinylchlorid zu verwenden. Da es sich aber auch mit dem Monomeren nicht mischen lässt, entwickelte sich daraus das Emulsionsverfahren, auf dessen heutige Bedeutung bereits hingewiesen wurde.

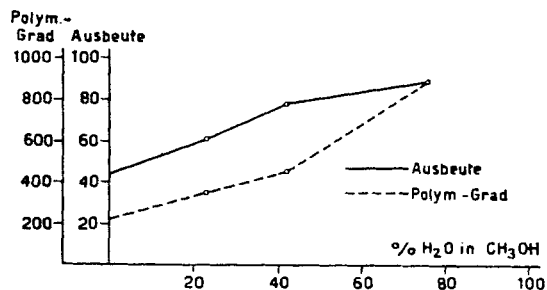


Fig. 1.

Wirkung der Wasserzugabe zum Lösungsmittel (Methanol) auf den Polymerisationsgrad und die Ausbeute.

Den Übergang zu den Emulsionsverfahren bildet ein Patent von *E. Hanschke*³⁾, nach welchem mit bis zu 40% Wasserzusatz zu Methanol grössere Ausbeuten und Produkte höherer Viskosität erhalten werden. Figur 1 zeigt, dass durch den Wasserzusatz nicht nur der Polymerisationsgrad unter sonst gleichen Bedingungen erhöht wird, son-

¹⁾ Viskosimetrisch bestimmt nach *H. Staudinger, J. Schneiders, A. 541, 151 (1939)*.

²⁾ Vgl. Tab. 3, *Helv. 28, 460 (1945)*.

³⁾ D.R.P. 676 627, *I. G. Farbenindustrie A.G., Frdl. 24, 1327*.

dern dass der Umsatz beträchtlich höher wird. Ausserdem verläuft die Reaktion rascher, was *Staudinger* und *W. Frost*¹⁾ bei ähnlichen Reaktionen schon untersucht haben.

Der Polymerisationsvorgang erfolgt bei Verwendung einer stark konzentrierten Vinylchloridlösung rascher und mit grösserer Ausbeute als bei Mischungen, bei denen der Anteil des Lösungsmittels überwiegt. Andererseits fällt bei diesen das Polymerisat in feinerer Pulverform aus, wodurch die Gewähr eines homogenen Reaktionsverlaufs eher gegeben ist.

Technisch sind natürlich Produkte mit möglichst kleinem Polydispersitätsgrad erwünscht — die Erreichung dieses Zieles bereitet aber Schwierigkeiten, da dazu eine starke Verdünnung des Monomeren durch Lösungs- oder Emulsionsmittel nötig ist, was (wenigstens im erstern Fall) wiederum ein Produkt mit kleinerem Polymerisationsgrad und zudem mit schlechterer Ausbeute pro Zeiteinheit ergibt. Diese Nachteile treten beim Emulsionsverfahren viel weniger in Erscheinung. Die Tabelle 1 gibt Angaben über eine Versuchsserie mit verschiedenen grossen Anteilen Lösungsmittel unter sonst gleichen Bedingungen.

Tabelle 1.
Einfluss der Lösungsmittelmenge auf die Polymerisation.

Produkt	Teil Methanol pro 1 T. Vinylchlorid ²⁾	Ausbeute	Aussehen der Polymerisate	Polymerisationsgrad
B 3	0 (Blockpolym.)	93%	hart, spröde, glasig, inhomogen, braun	180—320
B 45	1	76%	weiss, spröde, Klumpen bildend	250
B 46	2	36%	weiss, feines, lockeres	170
B 47	4,2	12%	Pulver	130

Die von der Darstellung der meisten hochmolekularen Stoffe bekannte Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Reaktionstemperatur wurde beim Vinylchlorid bestätigt: Sie stehen im umgekehrten Verhältnis zueinander; 35—40° ist die tiefste Temperatur, bei der mit Katalysatoren die Polymerisation noch erfolgt, es bilden sich dabei relativ hochpolymere Körper (Tab. 2).

Tabelle 2.
Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Reaktionstemperatur.

Produkt	Temperatur	Polym.-grad
G 10	110°	110
G 9	70°	250
B 32	40°	850

¹⁾ B. 68, 2351 (1935).

²⁾ Gewichtsteile Methanol und Vinylchlorid.

Für die Lösungspolymerisation ist Di-benzoyl-peroxyd der gebräuchlichste Katalysator. Es wurde hier als Standardkatalysator benützt. Nach Patentangaben der *Carbide and Carbon*¹⁾ soll es aber den Nachteil haben, dass die Entfernung der relativ grossen Mengen (0,8—3% Di-benzoyl-peroxyd, bezogen auf Vinylchlorid) aus den polymeren Massen zusätzliche Massnahmen notwendig macht. Dies soll durch Verwendung von Acetyl-benzoyl-peroxyd vermeidbar sein. Die damit erhaltenen Produkte sollen auch eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen Hitze und Licht haben. Eigene Versuche erwiesen, dass in gleichen Mengen Acetyl-benzoyl- und Di-benzoyl-peroxyd ungefähr denselben Einfluss haben, dass aber beim Acetyl-derivat die Minimalkonzentration, bei der unter mässiger Erwärmung die Polymerisation eintritt, etwa dreimal kleiner (0,25%) ist als beim Di-benzoylderivat (Tab. 3). Dies ist von Bedeutung für die Tatsache, dass der Polymerisationsgrad im umgekehrten Sinne abhängig ist von der Katalysatorkonzentration, was bei allen Vinylpolymerisaten der Fall ist. Acetyl-benzoyl-peroxyd ermöglicht also, dank seiner Anwendung in kleinern Mengen, die Gewinnung höherpolymerer Produkte²⁾.

Tabelle 3.
Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Katalysatormenge und -art

Produkt	Katalysatormenge		Poly- merisations- grad
	Di-benzoyl- peroxyd	Acetyl- benzoyl- peroxyd	
B 44	2,88%	—	110
B 43	2,07%	—	125
B 41	1,75%	—	170
G 11	—	1,25%	220
B 45	1,07%	—	250
G 4	0,80%	—	405
B 29	—	0,25%	760

3. Polymerisationsinhibitoren.

Stoffe, welche je nach Menge und Wirksamkeit die Polymerisation hemmen oder ganz verunmöglichen, werden Inhibitoren genannt. Ohne auf die Vorteile der Emulsionspolymerisation zu verzichten, ist es möglich, durch Zusatz von solchen Inhibitoren weniger hochmolekulare Produkte zu bekommen. Es werden dafür unter andern kleine Mengen Ascorbinsäure, Phenole (besonders Hydrochinon und Pyrogallol), Pyridin, aromatische Amine, Harnstoff, Nitrobenzol und verschiedene Schwefelverbindungen (CS₂,

¹⁾ D.R.P. 636 315, Frdl. 21, 1628; A.P. 1 985 886 und D.R.P. 637 814, Frdl. 23, 95; A.P. 2 057 429 und D.R.P. 671 749, Frdl. 25, 1104.

²⁾ Versuche mit weitem Katalysatoren, jedoch in Emulsion, wobei Polymerisationsgrade bis über 2000 erzielt werden konnten, sind in der Diss. des einen von uns (Z.) beschrieben.

H₂S, SO₂) gebraucht. Dieses Verfahren kommt hauptsächlich zur Darstellung von Polymerisaten, die in Lösung verwendet werden sollen (Lacke), in Frage. Ausserdem benützt man die Inhibitoren seit längerer Zeit zur Stabilisierung von monomeren Vinylverbindungen, Aldehyden etc., die ja alle leicht zur Polymerenbildung neigen. Neben den bereits aufgezählten Stoffen kommt als Stabilisator für die Lichtpolymerisation des Vinylchlorids nach *Kutscherow*¹⁾ auch Jod in Betracht.

Diese letzte Beobachtung schien uns interessant, weil anderseits bei Styrol Jod katalytisch wirken soll. Da zudem die gebräuchlichsten Polymerisationsbeschleuniger Oxydationsmittel sind, schien die gegenteilige Wirkung des Jodes bei Vinylchlorid unerklärlich. Die Mitteilung von *Kutscherow* kann aber bestätigt werden: Nicht nur bei der durch Licht hervorgerufenen Reaktion, sondern auch in Lösung, mit oder ohne Zusatz von Di-benzoyl-peroxyd, erfolgt nie eine Polymerisation des Vinylchlorids. Brom hat dagegen fast keinen Einfluss, es verhindert die Polymerisation nur in unbedeutendem Masse. Wie zu erwarten, reagiert es jedoch ziemlich rasch mit dem Monomeren unter Bildung von 1,2-Dibrom-1-chlor-äthan. Dies sind neue Beweise für die Ansicht von *A. Guyer* und *H. Schütze*²⁾, nach der sowohl bei den Katalysatoren wie bei den Inhibitoren Stoffe von ganz verschiedenem chemischen Charakter anzutreffen sind, so dass also auf Grund des Verhaltens keine sichern Angaben über den Einfluss irgendeiner Verbindung auf Polymerisationsvorgänge gemacht werden können.

Zufällige Beobachtungen regten uns dazu an, verschiedene Amine als Zusatz zu Polymerisationsansätzen zu verwenden. Aromatische, aliphatische wie heterocyclische Amine hemmten alle in mehr oder weniger starkem Masse die Polymerisation auch dann, wenn sie in sehr kleinen Mengen zur Anwendung kamen neben den üblichen Peroxydzusätzen. Die Annahme, dass das Peroxyd die Amine oxydiert hätte und deshalb jenes seine Aufgabe als Polymerisationskatalysator nicht mehr erfüllen könnte, erwies sich als falsch: Die hemmende Wirkung ist auch dann vorhanden, wenn das Peroxyd im Überschuss (Molverhältnis Amin: Peroxyd = 1:10) vorhanden ist. Ausserdem tritt die Polymerisation normalerweise ja auch ohne Katalysatoren ein, wenn auch viel langsamer.

Nicht alle untersuchten Amine sind gleich starke Inhibitoren: Sehr ausgeprägt ist die Wirkung vor allem beim Anilin, fast ebenso stark beim Methylanilin und bei Pyrazolderivaten und zwei Sapaminprodukten der *Ciba*. Acetanilid hemmt in weniger grossem Masse und Dimethylanilin erwies sich als ziemlich milder Antikatalysator, ob schon sich auch in diesem Falle noch eine deutliche Erschwerung der Polymerisation durch schlechte Ausbeute, kleinen Polymerisationsgrad und trägern Reaktionsverlauf bemerkbar macht.

Erwähnt seien noch Versuche, die in anderm Zusammenhang ausgeführt wurden³⁾, bei denen Vinylchlorid mit m, m'- und p, p'-

¹⁾ B. 14, 1533 (1881).

²⁾ Helv. 17, 1545 (1934).

³⁾ Vgl. Helv. 28, 461/462 (1945).

Dinitro-dibenzoyl-peroxyd als Katalysator polymerisiert werden sollte. Die Reaktion erfolgte aber in keinem Falle: die hemmende Wirkung der Nitrogruppe ist hier offenbar besonders gross, was nicht verwunderlich ist, da ja auch Nitrobenzol ein technisch verwendbarer Polymerisationsinhibitor ist¹⁾).

Experimenteller Teil.

Polymerisationsversuche.

Da Vinylchlorid bei $-14,5^{\circ}$ siedet und die Polymerisationstemperatur $40-110^{\circ}$ beträgt, muss die Reaktion unter Druck ausgeführt werden. Nach einer Druck-Temperatur-tabelle von Dana, Burdick und Jenkins²⁾ beträgt der Druck bei diesen Temperaturen im Minimum 6 Atm. (40°), bei 110° ca. 20 Atm.

Als Druckgefässe verwendeten wir bei kleinen Ansätzen Bombenrohre, für grössere Mengen Glasautoklaven von ca. 300 cm³ nutzbarem Inhalt. Vinylchlorid und sämtliche Zusätze (Dispersionsmittel, Katalysatoren etc.) wurden unterhalb des Siedepunktes des Vinylchlorids eingefüllt. Die Erhitzung des Glasautoklaven erfolgte in einem Luftbad mit elektrischer Heizung. Das ganze Luftbad konnte im Bedarfsfalle geschüttelt werden (Emulsionsversuche!)

Zusammenstellung der beschriebenen Versuche

No.	Ansatz				Versuch		Polymerisat	
	C ₂ H ₃ Cl g	CH ₃ OH g	H ₂ O g	Di- benzoyl- peroxyd g	Dauer Std.	Tem- peratur	Ausbeute	Polym.- grad
B 1	21,1	19,0	—	0,175	48	60—80 ^o	77%	310
B 3	24,0	—	—	0,243	36	57 ^o	93%	180—320
B 10	10,3	30,0 ³⁾	—	0,101	20	85 ^o	73%	87
B 11	10,1	30,0 ⁴⁾	—	0,103	21	80 ^o	28%	295
B 12	10,4	30,0 ⁵⁾	—	0,108	20½	80 ^o	81%	100
B 29	14,8	16	3	0,037 ⁴⁾	19	50—52 ^o	55%	760
B 32	9,5	22	6	0,148	42	40 ^o	—	850
B 41	5,7	21,5	—	0,100	44	60 ^o	92%	170
B 43	5,6	17,5	—	0,116	15	57 ^o	30%	125
B 44	5,5	19	—	0,158	15	55 ^o	33%	110
B 45	6,5	6,3	—	0,069	36	57 ^o	76%	250
B 46	8,5	16,5	—	0,091	36	57 ^o	36%	170
B 47	7,7	31,0	—	0,840	36	57 ^o	12%	130
B 48	9,0	14,0	—	0,090	20	55 ^o	44%	215
B 49	10,1	15,5	7,0	0,100	20	55 ^o	61%	345
B 50	14,0	22,0	16,5	0,142	20	55 ^o	78%	450
B 59	6,6	10,5	35,0	0,067	24	55—57 ^o	89%	890
G 4	120	54	6,0	0,964	48	55—60 ^o	74%	405
G 9	82	75	15	0,992	8	70 ^o	73%	250
G 10	35	42	—	0,220	14	110 ^o	75%	110
G 11	52	50	5	0,651 ⁶⁾	25	55 ^o	80%	220

¹⁾ I.P. 382 509, Alex. Wacker, C. 1942, I, 3149.

²⁾ Am. Soc. 49, 2802 (1927).

³⁾ Toluol.

⁴⁾ Hexan.

⁵⁾ Dioxan.

⁶⁾ Acetyl-benzoyl-peroxyd.

Die im Bombenrohr ausgeführten Versuche wurden fortlaufend mit B 1, B 2 . . . , diejenigen im Glasautoklav mit G 1, G 2 . . . bezeichnet. Die Öffnung der Druckgefäße erfolgte jeweils wiederum bei Temperaturen unter $-14,5^{\circ}$. Die Polymerisate halten hartnäckig Lösungsmittelreste zurück; sie dürfen jedoch nicht bei erhöhter Temperatur getrocknet werden, da Polyvinylchlorid temperaturempfindlich ist. Die Trocknung bis zur Gewichtskonstanz erfordert 4—10 Tage ununterbrochener Hochvakuumbehandlung (0,01—0,1 mm) bei Zimmertemperatur.

Nähere Angaben über diese Versuche sowie über diejenigen, welche die Wirkung der Inhibitoren betreffen, finden sich in der Diss. *Zollinger*, ETH. 1945.

Zusammenfassung

1. Zur Lösungspolymerisation von Vinylchlorid mit Peroxydkatalysatoren eignen sich besonders jene Lösungsmittel, welche das Polymere praktisch überhaupt nicht lösen.

2. Durch Wasserzusatz zum Dispersionsmittel werden Produkte mit höherem Polymerisationsgrad erhalten.

3. Polymerisationsgrad und Lösungsmittelmenge stehen im umgekehrten Verhältnis zueinander.

4. Ein hoher Polymerisationsgrad lässt sich ausserdem durch Anwendung tiefer Reaktionstemperaturen ($35-40^{\circ}$) und mit Acetyl-benzoyl-peroxyd als Katalysator erzielen.

5. Jod, sowie mehrere aliphatische, aromatische und heterocyclische Amine hemmen die Polymerisation in verschieden starkem Masse. Brom wirkt kaum auf den Polymerisationsvorgang ein, es wird an das Monomere angelagert.

Organisch-technisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

155. Observations sur la photolyse de l'oxyde diazotique¹⁾ (protoxyde d'azote) à l'état comprimé

par E. Briner et H. Karbassi.

(1er IX 45)

Dans de précédentes publications²⁾, nous avons étudié, en nous servant d'un appareillage approprié, l'action des radiations ultraviolettes sur l'oxygène, plus ou moins comprimé, en vue de la production de l'ozone. Il a été constaté dans les essais que, contrairement à ce que l'on avait cru, la compression de l'oxygène n'était pas favorable à la formation d'ozone. Voulant nous rendre compte si cet effet présentait une certaine généralité, nous avons soumis, dans des conditions expérimentales semblables, le gaz oxyde diazotique (protoxyde d'azote) à la photolyse.

Celle-ci a fait l'objet de quelques travaux de la part d'auteurs, notamment *J. Y. Macdonald*³⁾ et *Noyes*⁴⁾, qui ont opéré à des pressions inférieures à la pression atmosphérique.

¹⁾ Pour la nomenclature comparer *Helv.* **23**, 1014 (1940).

²⁾ *Helv.* **28**, 496 et 1014 (1945).

³⁾ *Soc.* **1928**, 1.

⁴⁾ *J. Chem. Physics* **5**, 807 (1937).