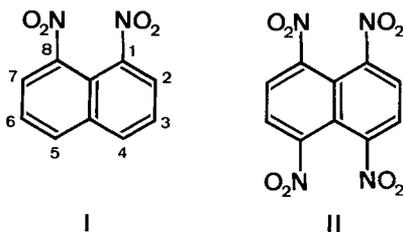


## 167. ESR.-Spektren der Radikal-Anionen des 1,8-Dinitro- und des 1,4,5,8-Tetranitronaphtalins

von F. Gerson<sup>1)</sup> und R. N. Adams<sup>2)</sup>

(17. VII. 65)

Im Gegensatz zu den Radikal-Anionen des Nitrobenzols und der Polynitroderivate des Benzols, die Gegenstand zahlreicher ESR.-Untersuchungen waren [1 bis 9], hat man bisher über keine Radikal-Anionen der Mono- oder Polynitroderivate des Naphthalins berichtet. In der vorliegenden Arbeit werden die Radikal-Anionen des 1,8-Dinitronaphtalins (I) und des 1,4,5,8-Tetranitronaphtalins (II) beschrieben. Sie sind von besonderem Interesse, da in ihnen der aromatische Kern mit den Nitrosubstituenten nicht koplanar ist.



**Experimentelles.** – Die verwendete Probe der Dinitroverbindung I war ein gereinigtes Handelsprodukt (Firma FLUKA, Buchs). Das Tetranitroderivat II wurde als Zwischenprodukt in der Synthese des 1,3,6,8-Tetraazapyrens erhalten [10]. Als Reinheitskriterien dienten die Schmelzpunkte (I: 171°; II: > 350°) und die Resultate der Mikroanalyse.

Die Radikal-Anionen von I und II wurden sowohl auf chemischem Wege, durch Reaktion mit Alkalimetallen in 1,2-Dimethoxyäthan oder Tetrahydrofuran, als auch durch elektrolytische Reduktion in N,N-Dimethylformamid oder Acetonitril mit Tetraäthylammoniumperchlorat als Leitsalz dargestellt. Im Falle des 1,4,5,8-Tetranitronaphtalins (II) bildete sich, der hohen Elektronenaffinität der Verbindung entsprechend, das Radikal-Anion in nachweisbaren Mengen bereits beim blossen Schütteln einer Lösung von II mit einigen Tropfen Quecksilber.

**Analyse der Spektren.** – 1,8-Dinitronaphtalin (I). Aus dem ESR.-Spektrum der elektrolytisch reduzierten Verbindung I, das in Fig. 1 abgebildet ist, lassen sich die folgenden Kopplungskonstanten ermitteln:

$$\begin{aligned} a'_H &\approx a''_H = 3,73 \pm 0,10, \text{ für vier äquivalente Protonen,} \\ a'''_H &= 1,00 \pm 0,04, \text{ für zwei äquivalente Proton n,} \\ \text{und} \quad a_N &= 3,07 \pm 0,09, \text{ für zwei äquivalente } ^{14}\text{N-Kerne.} \end{aligned}$$

Da infolge der schlechten Auflösung der Spektren die übliche Kontrolle durch eine schematische Wiedergabe der Hyperfeinstruktur nicht genügt, wurde unter Verwendung der obengenannten Parameter  $a'_H \approx a''_H$ ,  $a'''_H$  und  $a_N$ , sowie der Linienbreite

<sup>1)</sup> Laboratorium für organische Chemie der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

<sup>2)</sup> Department of Chemistry, University of Kansas, Lawrence.

$\Delta H = 0,31$  Gauss (LORENTZ'sche Funktion), die Absorptionskurve rekonstruiert [11]. Wie aus der Fig. 1 ersichtlich, stimmt das berechnete Spektrum gut mit dem experimentell gefundenen überein.

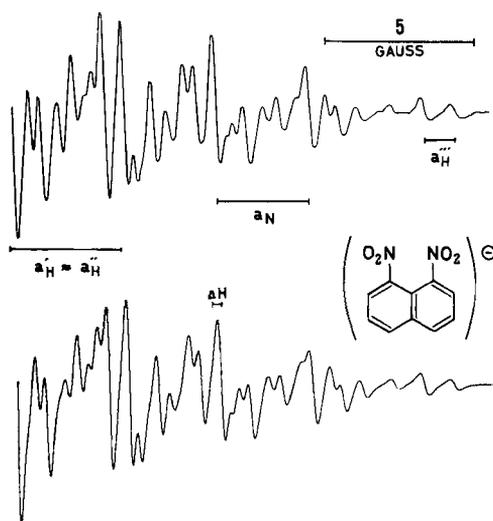


Fig. 1. ESR-Spektrum des Radikal-Anions des 1,8-Dinitronaphthalins (Tiefeld-Hälfte des Spektrums)

Lösungsmittel: N,N-Dimethylformamid; Gegenion: Tetraäthylammonium-Kation; Aufnahme bei Zimmertemperatur.

Unter dem Spektrum die rekonstruierte Hyperfeinstruktur, für deren Berechnung die im Text angegebenen Parameter verwendet wurden.

Gestützt auf die Daten des strukturell verwandten Radikal-Anions des Nitrobenzols [2] [3] [5] und auf einfache MO-theoretische Modelle [8] [12] (siehe weiter unten), wurde die grössere Kopplungskonstante ( $a'_H \approx a''_H = 3,73$  Gauss) den beiden Paaren äquivalenter Ringprotonen in den Stellungen 2 und 7, bzw. 4 und 5, und die kleinere ( $a'''_H = 1,00$  Gauss) dem Protonenpaar in den Stellungen 3 und 6 zugeordnet.

Die auf chemischem Wege erzeugten Radikal-Anionen von I weisen je nach der Art des Gegenions ( $\text{Na}^\oplus$  oder  $\text{K}^\oplus$ ) verschiedene Hyperfeinstrukturen auf, die schwer zu deuten sind. So liefert die Analyse eines Spektrums mit  $\text{K}^\oplus$  das merkwürdige Resultat, dass einerseits die gleichen oben angegebenen Kopplungskonstanten  $a'_H \approx a''_H$  und  $a'''_H$  der Ringprotonen auftreten, andererseits aber nur ein einziger  $^{14}\text{N}$ -Kern zu einer grossen Hyperfeinaufspaltung von  $7,5 \pm 0,2$  Gauss Anlass gibt ( $a_N \approx 2a'_H$ ; vgl. Fig. 2). Eine analoge experimentelle Beobachtung wurde im Falle des *s*-Trinitrobenzols und Trinitromesitylens von WARD gemacht [2] und auf die Assoziation der Radikal-Anionen mit ihren Gegenionen zurückgeführt.

*1,4,5,8-Tetranitronaphthalin (II)*. Im Gegensatz zum Radikal-Anion der Dinitroverbindung I hängt die ESR-Hyperfeinstruktur des Radikal-Anions von II nicht wesentlich von der Darstellungsmethode und den damit verbundenen Aufnahmebedingungen ab. Auch die Spektren des chemisch erzeugten Radikal-Anions von II, die anhand der Lösungen in 1,2-Dimethoxyäthan oder Tetrahydrofuran aufgenom-

men wurden, entsprechen denen der nicht assoziierten Spezies und sind für die Gegenionen  $\text{Na}^\oplus$  oder  $\text{K}^\oplus$  identisch. Da sich in diesen Spektren weit bessere Auflösung erzielen liess als in jenen der elektrolytisch reduzierten Verbindung, fanden sie allein für die in der Folge beschriebenen Untersuchungen Verwendung.

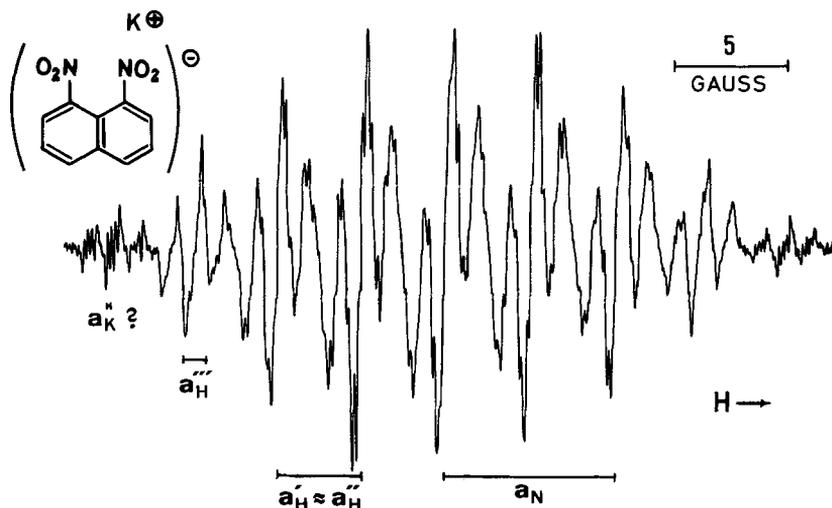


Fig. 2. ESR-Spektrum des Radikal-Anions des 1,8-Dinitronaphthalins  
Lösungsmittel: 1,2-Dimethoxyäthan; Gegenion:  $\text{K}^\oplus$ ; Aufnahme bei Zimmertemperatur

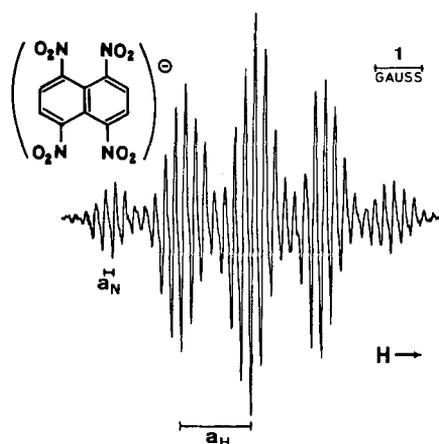


Fig. 3. ESR-Spektrum des Radikal-Anions des 1,4,5,8-Tetranitronaphthalins  
Lösungsmittel: 1,2-Dimethoxyäthan; Gegenion:  $\text{Na}^\oplus$ , Aufnahmetemperatur:  $-60^\circ$

Das in Fig. 3 abgebildete Spektrum weist eine Gliederung in fünf äquidistante Liniengruppen auf, welche von den vier äquivalenten Ringprotonen mit der Kopplungskonstanten  $a_H = 1,49 \pm 0,02$  Gauss herrührt. Die kleine Aufspaltung innerhalb jeder Gruppe, die der Kopplungskonstanten  $a_N$  der  $^{14}\text{N}$ -Kerne in den vier äquivalenten Nitrogruppen gleichzusetzen ist, zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom Lösungs-

mittel und von der Temperatur. In der Tabelle sind die  $a_N$ -Werte angegeben, die anhand von Lösungen in 1,2-Dimethoxyäthan oder Tetrahydrofuran im Temperaturbereich  $T = -100^\circ$  bis  $+20^\circ$  gemessen wurden. Während die Kopplungskonstante  $a_H$  der Ringprotonen unter diesen Aufnahmebedingungen unverändert bleibt, nimmt die Konstante  $a_N$  der  $^{14}\text{N}$ -Kerne im oben angegebenen Bereich von  $T$  linear mit sinkender Temperatur ab. Ausserdem ist sie in diesem Bereich grösser für das Lösungsmittel Tetrahydrofuran als für 1,2-Dimethoxyäthan (vgl. Fig. 4): 1,2-Dimethoxyäthan:  $a_N = 0,250 + 0,00076 T$ ; Tetrahydrofuran:  $a_N = 0,266 + 0,00038 T$  (worin  $a_N$  in Gauss und  $T$  in  $^\circ\text{C}$ ).

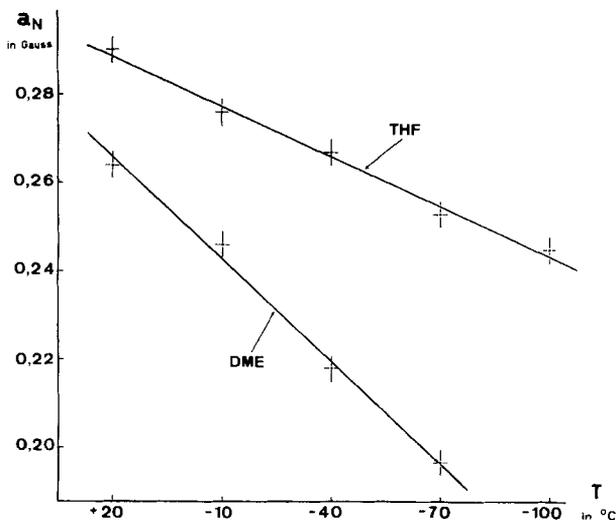


Fig. 4. Kopplungskonstante  $a_N$  des Radikal-Anions des 1,4,5,8-Tetranitronaphthalins als Funktion der Temperatur  $T$

(Werte in der Tabelle; Gleichungen der Regressionsgeraden im Text)

Eine solche ausgeprägte Abhängigkeit vom Lösungsmittel wurde bereits für die Kopplungskonstante  $a_N$  der  $^{14}\text{N}$ -Kerne in den Radikal-Anionen des Nitrobenzols und seiner substituierten Derivate beobachtet, wobei ein solcher Effekt für die Konstanten  $a_H$  der Ringprotonen weniger ausgeprägt war [6] [7] [8]. Diese Beobachtungen beziehen sich auf Lösungen der Radikal-Anionen in N,N-Dimethylformamid oder Aceto-

*Kopplungskonstante  $a_N$  (in Gauss) des Radikal-Anions des 1,4,5,8-Tetranitronaphthalins in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  (in  $^\circ\text{C}$ )*

Kopplungskonstante  $a_H = 1,49 \pm 0,02$  Gauss (unverändert).

Lösungsmittel: 1,2-Dimethoxyäthan (DME) oder Tetrahydrofuran (THF).

Gegenion:  $\text{Na}^\oplus$ . Messgenauigkeit:  $\Delta T = \pm 2^\circ$ ;  $\Delta a_N = \pm 0,003$  Gauss.

$T$ $^\circ\text{C}$	+20	-10	-40	-70	-100
DME	0,264	0,247	0,218	0,197	*)
THF	0,290	0,276	0,267	0,253	0,245

\*) Einfrieren der Lösung.

nitril mit einem variablen Wassergehalt [6] [7]. Hingegen fehlten bis jetzt die Messungen in weniger polaren Lösungsmitteln, wie sie die beiden Äther, 1, 2-Dimethoxyäthan und Tetrahydrofuran darstellen, da in ihnen die starke Assoziation der Radikal-Anionen mit ihren Gegenionen solche Messungen sehr erschwert. Auch wurde bisher noch über keine Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit von  $a_N$  berichtet.

**Spinpopulation.** – Die Analyse der ESR.-Hyperfeinstruktur liefert für eine Nitrogruppe als den einzigen Messwert die Kopplungskonstante des  $^{14}\text{N}$ -Kerns. Die Kenntnis dieser Konstanten  $a_N$  genügt aber nicht für die Ermittlung der Spinpopulation  $q_N$  am Stickstoffzentrum, da  $a_N$  auch von den Spinpopulationen  $q_C$  und  $q_O$  am benachbarten Kohlenstoffzentrum, bzw. an den zwei Sauerstoffzentren abhängt [13] [7] [8]:

$$a_N = Q_N q_N + Q_{CN} q_C + 2Q_{ON} q_O. \quad (1)$$

Die direkte Anwendung der Relation (1) wird dadurch verunmöglicht, dass sich die Grössen  $Q$ ,  $Q_{CN}$  und  $Q_{ON}$  bis jetzt nicht *a priori* berechnen lassen. Man ist deshalb auf ihre empirische Eichung angewiesen, welche ihrerseits die Kenntnis aller drei Spinpopulationen  $q_N$ ,  $q_C$  und  $q_O$  in einer Reihe von Radikal-Anionen voraussetzt. Versucht man diese Spinpopulationen mittels eines theoretischen Näherungsverfahrens abzuschätzen, so benötigt man bereits für das einfachste MO-Modell (HMO) mehrere zusätzliche Parameter. Ein optimaler Satz dieser Parameter, der die COULOMB-Integrale  $\alpha_N$  und  $\alpha_O$ , sowie die Bindungs-Integrale  $\beta_{CN}$  und  $\beta_{NO}$  umfasst, muss aber ebenfalls auf empirischem Wege gefunden werden. RIEGER & FRAENKEL [8] ermittelten einen solchen Satz für eine Anzahl Radikal-Anionen nitrosubstituierter Derivate des Benzols. Sie machten von der Relation  $a_\mu = Qq_\mu$  ( $Q = -24$  Gauss) Gebrauch, welche die Spinpopulationen  $q_\mu$  an den protonen tragenden Kohlenstoffzentren  $\mu$  mit den Kopplungskonstanten  $a_\mu$  der Ringprotonen verknüpft. Mittels dieses optimalen Satzes von Parametern  $\alpha_N$ ,  $\alpha_O$ ,  $\beta_{CN}$  und  $\beta_{NO}$  wurden dann jene Spinpopulationen  $q_N$ ,  $q_O$  und  $q_C$  an den Zentren der Nitrosubstituenten bzw. an den substituierten Kohlenstoffzentren berechnet, welche, in Beziehung (1) eingesetzt, die Kopplungskonstanten  $a_N$  der  $^{14}\text{N}$ -Kerne in den erwähnten Radikal-Anionen liefern. Die Werte für  $Q_N$ ,  $Q_{CN}$  und  $Q_{ON}$  in (1) wurden so gewählt, dass sich eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen Kopplungskonstanten  $a_N$  ergab. Wie im Anhang zur vorliegenden Arbeit gezeigt wird, lassen sich diese von RIEGER & FRAENKEL [8] vorgeschlagenen Werte auch auf andere Nitroverbindungen extrapolieren.

Im Falle der Nitroderivate I und II des Naphtalins erwies es sich als schwierig, auf dem analogen Wege Spinpopulationen zu berechnen, die mit unseren experimentellen Daten übereinstimmen [12]. So muss vom theoretischen Modell des Radikal-Anions von I gefordert werden, dass unter anderem zwei Paare von äquivalenten, protonen tragenden Zentren  $\mu$  annähernd gleiche Spinpopulationen  $q_\mu$  aufweisen, da im ESR-Spektrum für zwei Paare äquivalenter Ringprotonen beinahe gleich grosse Kopplungskonstanten beobachtet wurden ( $a'_H \approx a''_H$ ). Es liess sich aber kein Satz von plausiblen Parametern  $\alpha_N$ ,  $\alpha_O$ ,  $\beta_{CN}$  und  $\beta_{NO}$  finden, der eine solche Forderung erfüllt. Alle Modelle lieferten lediglich für die Spinpopulationen  $q_\mu$  an den interessierenden Zentren  $\mu$  das Resultat:  $q_4 = q_5 > q_2 = q_7 > q_3 = q_6$ . Man verzichtete darauf, durch eine weitere Parametrisierung eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu erzwingen.

In allen diesen Berechnungen wurde durch die Verwendung eines stark reduzierten Parameters  $\beta_{CN}$  der Nichtkoplanarität der Nitrogruppen mit dem aromatischen Kern Rechnung getragen. Kalottenmodelle lassen vermuten, dass in I und II die Ebenen der *peri*-ständigen Nitrosubstituenten fast senkrecht auf der Ebene des Naphtalin-kerns stehen und somit der Verdrillungswinkel der C-N-Bindung um ein Vielfaches grösser ist als in jenen sterisch gehinderten Nitroderivaten, deren Radikal-Anionen bisher untersucht wurden (z. B. in *o*-Dinitrobenzol, 2,6-Dimethylnitrobenzol und Dinitrodurol). Zwischen den Nitrogruppen und dem aromatischen Kern ist demzufolge in I und II eine äusserst geringe Konjugation zu erwarten, so dass für die beiden Molekeln ein einfaches, praktisch parameterfreies Modell verwendet werden kann. Dieses Modell erklärt wenigstens den frappanten Unterschied im Betrag  $|a_N|$  der Kopplungskonstanten in den Radikal-Anionen von I und II (I:  $a_N = 3,07$ ; II:  $a_N = 0,19$  bis  $0,29$  Gauss). In dem Modell nimmt man an, dass I und II aus  $\pi$ -Elektronen-Teilsystemen bestehen, die miteinander nur in vernachlässigbarem Masse zu konjugieren vermögen. Das unterste unbesetzte MO des Gesamtsystems ist in der ersten Näherung

$$\psi = a\chi_{Ar} + \sum_{i=1}^n b_i \chi_{NO_2}^{(i)}, \quad (2)$$

worin  $\chi_{Ar}$  und  $\chi_{NO_2}^{(i)}$  die niedrigsten antibindenden MOs des aromatischen Kerns, bzw. des *i*-ten Nitrosubstituenten darstellen.

( $\sum_{i=1}^n b_i \chi_{NO_2}^{(i)}$  ist eine Linearkombination passender Symmetrie der  $\chi_{NO_2}^{(i)}$ ; die Quadrate der Koeffizienten  $b_i$  sind für alle *i* gleich; *n* beträgt 2 für I und 4 für II.)

Angesichts der schwachen Konjugation der Teilsysteme darf man ferner annehmen, dass sich in den Molekeln I und II

A) die Form                      B) die Energie

der MOs  $\chi_{NO_2}^{(i)}$  nicht stark voneinander unterscheiden. Aus A) folgt, dass man für das Radikal-Anion von II die gleiche Verteilung der Spinpopulation innerhalb einer Nitrogruppe, d. h. den gleichen Quotienten  $q_N/q_O$  erwartet wie für das Radikal-Anion von I. Der Betrag  $|a_N|$  der Kopplungskonstanten in den beiden Radikal-Anionen darf somit als repräsentativ für die Spinpopulation einer Nitrogruppe betrachtet werden. Die entsprechende theoretische Grösse in (2) ist das Quadrat des Koeffizienten  $b_i$ , welches von der Energiedifferenz zwischen den MOs  $\chi_{Ar}$  und  $\chi_{NO_2}^{(i)}$  abhängt. Der Annahme B) zufolge sollte sich die Energie von  $\chi_{NO_2}^{(i)}$  beim Übergang I  $\rightarrow$  II nicht wesentlich ändern, so dass vor allem eine Verschiebung des Niveaus von  $\chi_{Ar}$  das Quadrat  $b_i^2$  entscheidend beeinflusst. Es ist zu erwarten, dass der induktive Effekt zweier zusätzlicher Nitrosubstituenten das MO  $\chi_{Ar}$  in II relativ zu I stabilisiert. Dies bedingt eine Verkleinerung von  $b_i^2$ , eine Voraussage, die mit den beobachteten Werten von  $a_N$  in Einklang steht.

**Anhang.** – Für das unterste antibindende  $\pi$ -Orbital des Nitromethans hat McEWEN [14] die Linearkombination

$$0,684 \phi_N - 0,514 (\phi_O + \phi_{O'}) \quad (3)$$

berechnet. Ein ungepaartes Elektron, welches ein MO der Form (3) besetzt, gibt zu Spinpopulationen  $q_N = 0,468$  und  $q_O = q_{O'} = 0,266$  Anlass. Man kann nun diese Spinpopulationen zur Prüfung von Näherungswerten für  $Q_N$  und  $Q_{ON}$  verwenden, indem man die mittels der Relation (1)

berechnete Kopplungskonstante  $a_N$  mit den verfügbaren experimentellen Daten vergleicht. Die Schätzungen von RIEGER & FRAENKEL [8] betragen  $|Q_N| = 99 \pm 10$  und  $|Q_{ON}| = 36 \pm 6$ , wobei  $Q_N$  und  $Q_{ON}$  verschiedene Vorzeichen aufweisen (vgl. auch [7b]). In einer solchen Näherung, in der sich  $Q_{CN}$  nicht signifikant von Null unterscheidet, lautet die Relation (1):

$$|a_N| = (99 \pm 10) \varrho_N - (72 + 12) \varrho_O. \quad (1a)$$

Es ist ermutigend festzustellen, dass die grobe Näherungsformel (1a) den Betrag der Kopplungskonstanten  $a_N$  richtig wiedergibt. Der Erwartungswert für  $|a_N|$ , den man durch Einsetzen von  $\varrho_N = 0,468$  und  $\varrho_O = 0,266$  in (1a) erhält, beträgt  $27 \pm 8$  Gauss und ist somit nicht signifikant von jenem Wert verschieden, der für  $|a_N|$  in den Radikal-Anionen aliphatischer Nitroverbindungen gemessen wurde ( $a_N = 24,2$  bis  $25,7$  Gauss [5]).

Wir danken den folgenden Herren für ihre Mitarbeit: B. WEIDMANN, Zürich, für die Darstellung des 1,4,5,8-Tetranitronaphthalins (II), F. MCKINNEY & Dr. D. H. GESKE, Ithaca, N. Y., für die Rekonstruktion des ESR-Spektrums (Fig. 1), sowie J. M. FRITSCH, Lawrence, für die Berechnungen von HMO-Modellen der Molekeln I und II.

Die Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt 2766) unterstützt. R. N. ADAMS ist der J. S. GUGGENHEIM-Stiftung für die Gewährung eines Stipendiums zu Dank verpflichtet.

#### SUMMARY

ESR spectra of the radical anions of 1,8-dinitro- and 1,4,5,8-tetranitronaphthalene (I resp. II) have been recorded. There is no evidence of association between the radical anion of II and alkali metal cations in ethereal solvents. The nitrogen coupling constant in this radical anion has been found to be markedly dependent on temperature. A simple MO-model of weakly interacting  $\pi$ -electron systems accounts qualitatively for the large differences in the spin populations of the nitrosubstituents in the radical anions of I and II.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] T. L. CHU, G. E. PAKE, J. TOWNSEND & S. I. WEISSMAN, *J. physic. Chemistry* **57**, 504 (1963); R. L. WARD & M. P. KLEIN, *J. chem. Physics* **28**, 518 (1958); **29**, 678 (1958); R. L. WARD, *ibid.* **32**, 410 (1960); **36**, 1405 (1962).
- [2] R. L. WARD, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1296 (1961).
- [3] D. H. GESKE & A. H. MAKI, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 2671 (1960).
- [4] A. H. MAKI & D. H. GESKE, *J. chem. Physics* **33**, 825 (1960); *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1852 (1961).
- [5] L. H. PIETTE, P. LUDWIG & R. N. ADAMS, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 3909 (1961); **84**, 4212 (1962).
- [6] J. Q. CHAMBERS, T. LAYTOFF & R. N. ADAMS, *J. physic. Chemistry* **68**, 661 (1964); P. LUDWIG, T. LAYTOFF & R. N. ADAMS, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 4568 (1964).
- [7] J. PANNELL, *Mol. Physics* **7**, a) 317, b) 599 (1963–64).
- [8] P. H. RIEGER & G. K. FRAENKEL, *J. chem. Physics* **39**, 609 (1963).
- [9] J. H. FREED, G. K. FRAENKEL, *J. chem. Physics* **37**, 1156 (1962); J. H. FREED, P. H. RIEGER & G. K. FRAENKEL, *ibid.* **37**, 1881 (1962); J. H. FREED & G. K. FRAENKEL, *ibid.* **41**, 699 (1964); P. B. AYSCOUGH, F. B. SARGENT & R. WILSON, *J. chem. Soc.* **1963**, 5418; P. L. KOLKER & W. A. WATERS, *Proc. chem. Soc.* **1963**, 55; *J. chem. Soc.* **1964**, 1136; M. J. BLANDAMER, T. E. GOUGH, J. M. GROSS & M. C. R. SYMONS, *J. chem. Soc.* **1964**, 536; S. H. GLARUM & J. H. MARSHALL, *J. chem. Physics* **41**, 2182 (1964); P. H. H. FISCHER & C. A. McDOWELL, *Mol. Physics* **8**, 357 (1964); T. FUJINAGA, Y. DEGUCHI & K. VEMOTO, *Bull. chem. Soc. Japan* **37**, 822 (1964).
- [10] F. GERSON, *Helv.* **47**, 1484 (1964).
- [11] S. H. GLARUM & L. C. SNYDER, *J. chem. Physics* **36**, 2989 (1962).
- [12] J. M. FRITSCH, unveröffentlichte Resultate.
- [13] M. KARPLUS & G. K. FRAENKEL, *J. chem. Physics* **35**, 1312 (1961).
- [14] K. L. MCEWEN, *J. chem. Physics* **32**, 1801 (1960).