

Mikrowellenspektrum von Furfurol und Thiophen-2-aldehyd

F. MÖNNIG, H. DREIZLER und H. D. RUDOLPH

Physikalisches Institut der Universität Freiburg

(Z. Naturforschg. 20 a, 1323—1326 [1965]; eingegangen am 15. Juli 1965)

Die Rotationsspektren verschiedener isotoper Formen von Furfurol wurden untersucht. Dabei wurden zwei ebene rotationsisomere Formen, Aldehyd-O cis und trans zu Furan-O, festgestellt und deren Energiedifferenz abgeschätzt. Aus dem STARK-Effekt wurden die Dipolmomente beider Isomere bestimmt. — Außerdem wurde das Rotationsspektrum von Thiophen-2-aldehyd gemessen.

Es wurden die Rotationsspektren von normalem Furfurol, C_4H_3OCHO , und von den isotopen Formen C_4H_3OCDO und C_4H_2DOCHO (5-d-Furan-2-aldehyd) im Frequenzbereich von 6 bis 25 GHz untersucht. Der mit 32 kHz STARK-Effekt-modulierende Spektrograph wurde bereits an anderer Stelle beschrieben¹. Die Untersuchung sollte vor allem Aufschluß über Stellung und Beweglichkeit der Aldehydgruppe gegenüber dem Ring geben.

C_4H_3OCDO war ein Produkt der Firma Merck Sharp u. Dohme, Kanada. C_4H_2DOCHO wurde durch Austausch mit 3n-schwefelsaurem schweren Wasser gewonnen. (Katalysator: Platinschwarz, Umsetzungszeit: 20 h bei 100 °C, 15% Konzentration an deuterierter Verbindung.) Kernresonanzmessungen bestätigten die Substitution in 5-Stellung.

Beim normalen Furfurol und dem in der Aldehydgruppe deuterierten Molekül wurden die Spektren zweier rotationsisomerer Formen beobachtet². Nach der Größe des „inertia defects“ sind beide Konformationen eben. Die trans-Konfiguration (0-trans, vgl. Abb. 1) erwies sich als die stabilere Form. Beide Isomere lassen sowohl ein *a*- als auch ein *b*-Spektrum erwarten. Die allgemein intensiveren *a*-Übergänge wurden bei beiden Formen gemessen. Dagegen konnten die schwächeren *b*-Übergänge nur bei der cis-Form beobachtet werden. Die Tab. 1 und 2 bringen die gemessenen Frequenzen für das normale Furfurol bzw. die deuterierten Verbindungen. Alle Spektren lassen sich bis zu den angegebenen *J*-Werten gut durch das Termschema eines starren Kreisels wiedergeben, die Zentrifugalabweichungen überschreiten in keinem Falle 250 kHz. Mehrere 1–2- und 2–3-Übergänge wurden eindeutig durch ihre STARK-Effekte identifiziert. Die Rotationskon-

stanten der Tab. 3 und 4 wurden aus den Frequenzen der Tab. 1 und 2 in der Näherung des starren Kreisels berechnet. Dabei wurden für das stabilere Isomer auch noch die 3–4-Übergänge berücksichtigt, um die Rotationskonstanten genauer festzulegen.

Die Trägheitsmomente der cis- und trans-Form unterscheiden sich beim C_4H_3OCHO und C_4H_3OCDO nicht so stark, daß sich mit ihrer Hilfe die Spektren eindeutig den Konfigurationen zuordnen ließen. Das liegt an der zum Teil spiegelbildlichen Massenverteilung bezüglich der *a*-Achse bei beiden Formen, siehe Abb. 1. So ergeben sich etwa nach der Methode von KRAITCHMAN–COSTAIN³ für die Koordinaten des Aldehydprotons im Hauptachsensystem des Normalmoleküls:

$$|x_s| = 1,826 \text{ Å}, |y_s| = 1,564 \text{ Å} \text{ für die trans-Form,}$$

$$|x_s| = 1,927 \text{ Å}, |y_s| = 1,598 \text{ Å} \text{ für die cis-Form.}$$

Größere Unterschiede sind dagegen für die Koordinaten der Ringprotonen bei cis- und trans-Form zu erwarten. Es wurde deshalb zusätzlich eine im Ring deuterierte Spezies des Furfurols untersucht. Das beim C_4H_2DOCHO beobachtete Spektrum gehört dem STARK-Effekt nach, der wegen der ungleichen *b*-Dipolkomponenten bei den beiden Formen in charakteristischer Weise verschieden ist, eindeutig zum energieärmeren Isomer. Nach KRAITCHMAN–COSTAIN erhält man für die Koordinaten des im Ring substituierten Wasserstoffs:

$$|x_s| = 2,749 \text{ Å}, |y_s| = 1,169 \text{ Å}.$$

Diese Werte sind unabhängig davon, ob man trans- oder cis-Konfiguration voraussetzt. Übernimmt man andererseits für den Ring unverändert die Struktur

¹ H. D. RUDOLPH, Z. Angew. Phys. 13, 401 [1961].

² Vgl. die Kernresonanzuntersuchung von K. DAHLQVIST u. S. FORSÉN, J. Phys. Chem. 69, 1760 [1965].

³ J. KRAITCHMAN, Amer. J. Phys. 21, 17 [1953]. — C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. 29, 864 [1958].



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.

Über- gang	C ₄ H ₃ OCHO-cis		C ₄ H ₃ OCHO-trans	
	Gemessene Frequenz MHz	Berechnete Frequenz MHz	Gemessene Frequenz MHz	Berechnete Frequenz MHz
1 ₁₁ —2 ₁₂	7 105,349	7 105,340	6 957,480	6 957,472
1 ₀₁ —2 ₀₂	7 513,088	7 513,064	7 346,511	7 346,497
1 ₁₀ —2 ₁₁	7 965,003	7 965,021	7 774,962	7 774,951
2 ₁₂ —3 ₁₃	10 644,518	10 644,526	10 424,173	10 424,170
2 ₀₂ —3 ₀₃	11 214,693	11 214,692	10 970,766	10 970,763
2 ₂₁ —3 ₂₂	11 302,784	11 302,771	11 049,334	11 049,317
2 ₂₀ —3 ₂₁	11 390,822	11 390,852	11 127,855	11 127,870
2 ₁₁ —3 ₁₂	11 933,346	11 933,335	11 649,801	11 649,793
3 ₁₃ —4 ₁₄	14 168,483	14 168,508	13 877,243	13 877,240
3 ₀₃ —4 ₀₄	14 852,624	14 852,639	14 537,979	14 537,987
3 ₂₂ —4 ₂₃	15 053,122	15 053,149	14 717,075	14 717,080
3 ₂₁ —4 ₂₂	15 270,821	15 270,852	14 911,501	14 911,501
3 ₁₂ —4 ₁₃	15 883,588	15 883,603	15 508,632	15 508,633
4 ₁₄ —5 ₁₅	17 673,743	17 673,785	17 313,444	17 313,456
4 ₀₄ —5 ₀₅	18 412,254	18 412,291	18 034,358	18 034,400
4 ₂₃ —5 ₂₄	18 788,765	18 788,815	18 371,701	18 371,727
4 ₂₂ —5 ₂₃	19 214,271	19 214,325	18 752,727	18 752,736
4 ₁₃ —5 ₁₄	19 808,055	19 808,107	19 344,685	19 344,714
5 ₁₅ —6 ₁₆	21 157,968	21 158,062	20 730,572	20 730,610
5 ₀₅ —6 ₀₆	21 888,622	21 888,718	21 454,033	21 454,125
5 ₂₄ —6 ₂₅	22 506,089	22 506,203	22 009,990	22 010,064
5 ₃₂ —6 ₃₃	22 747,393	22 747,562	22 223,941	22 224,078
5 ₂₃ —6 ₂₄	23 222,215	23 222,345	22 654,004	22 654,038
5 ₁₄ —6 ₁₅	23 697,566	23 697,682	23 149,984	23 150,066
1 ₁₀ —2 ₁₁	26 100,043	26 100,056		
1 ₁₁ —2 ₁₀	26 552,026	26 552,013		
2 ₀₂ —3 ₁₃	16 281,802	16 281,814		
3 ₁₂ —3 ₂₁	17 614,631	17 614,667		
3 ₁₃ —3 ₂₂	20 082,785	20 082,801		
3 ₀₃ —4 ₁₄	19 235,598	19 235,631		
4 ₁₃ —4 ₂₂	17 001,869	17 001,917		
4 ₁₄ —4 ₂₃	20 967,433	20 967,442		
4 ₀₄ —5 ₁₅	22 056,701	22 056,776		
5 ₁₄ —5 ₂₃	16 408,071	16 408,135		
5 ₁₅ —5 ₂₄	22 082,444	22 082,473		
5 ₁₅ —6 ₀₆	18 244,161	18 244,233		
6 ₁₆ —7 ₀₇	22 375,640	22 375,778		

b-Übergänge
nicht gemessen

Tab. 1. Gemessene und berechnete Frequenzen von Rotationsübergängen des normalen Furfurol-cis und -trans. Die berechneten Frequenzen ergeben sich aus den Rotationskonstanten der Tab. 3 in der Näherung des starren Kreisels. Meßfehler: ± 25 kHz.

des Furans⁴ und paßt 4 Strukturparameter der Aldehydgruppe (bei angenommenen Werten C—H = 1,08 Å, \angle C(2)CH = 115°) an die Trägheitsmomente der stabileren Form von C₄H₃OCHO und C₄H₃OCDO an, so ergeben sich für die Koordinaten des substituierten Ringprotons folgende Werte:

$$|x| = 2,816 \text{ Å}, |y| = 1,058 \text{ Å}$$

bei Annahme von trans-Konfiguration,

$$|x| = 2,350 \text{ Å}, |y| = 1,686 \text{ Å}$$

bei Annahme von cis-Konfiguration.

Nach dem Vergleich mit den obigen x_s , y_s -Werten ist die trans-Stellung der Aldehydgruppe also ohne Zweifel bevorzugt.

Das Spektrum des intensitätsschwächeren cis-Isomers von C₄H₂DOCHO konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die meisten Übergänge dieses Spektrums werden nach prospektierenden Rechnungen von den intensiven Linien des normalen Furfurols mit ihren kräftigen Schwingungssatelliten verdeckt.

Abb. 1 veranschaulicht die Lage der Hauptachsen bei beiden Isomeren. Für den Ring wurde jeweils die Struktur des Furans angenommen. Im Falle der trans-Form reichen dann die gemessenen Trägheitsmomente von C₄H₃OCHO, C₄H₃OCDO und C₄H₂DOCHO aus, um für die 6 Parameter der Aldehydgruppe eine r_0 -Struktur zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Abb. 1a eingetragen. Die mit dieser Struktur berechneten Werte für die Koordinaten von D in C₄H₃OCDO und C₄H₂DOCHO stimmen mit den nach KRAITCHMAN-COSTAIN bestimmten x_s , y_s -Werten genau überein. Diese Tatsache könnte darauf hinweisen, daß sich die Struktur des Ringes gegenüber dem Furan nicht grundlegend geändert hat. Trotzdem sollte man sich vor einer Interpretation der angegebenen r_0 -Parameter an die gemachten Voraussetzungen erinnern.

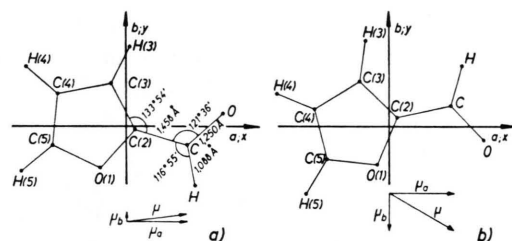


Abb. 1. Lage der Hauptachsen und Dipolmomente beim Furfurol —trans (a) und —cis (b).

Beim cis-Furfurol können nur 4 Strukturparameter aus den gemessenen 4 unabhängigen Rotationskonstanten berechnet werden. Paßt man 4 Parameter der Aldehydgruppe an [C—H = 1,08 Å, \angle C(2)CH = 115° angenommen], so erhält man den Erwartungen nicht ganz entsprechende Werte. Sie sind deshalb nicht angegeben. Es scheint, als sei beim cis-Furfurol die vorausgesetzte Ringstruktur gegenüber dem Furan stärker verändert als bei der trans-Form. Zur Berechnung der Lage der Hauptachsen, wie sie Abb. 1b wiedergibt, wurde deshalb die Struktur aus Abb. 1a übernommen, wobei der

⁴ B. BAK, D. CHRISTENSEN, W. B. DIXON u. L. HANSEN-NYGAARD, J. Mol. Spectr. 9, 124 [1962].

Übergang	C ₄ H ₃ OCDO-cis		C ₄ H ₃ OCDO-trans		C ₄ H ₂ DOCHO-trans	
	Gemessene Frequenz MHz	Berechnete Frequenz MHz	Gemessene Frequenz MHz	Berechnete Frequenz MHz	Gemessene Frequenz MHz	Berechnete Frequenz MHz
1 ₁₁ –2 ₁₂	6 972,202	6 972,217	6 840,345	6 840,323	6 759,217	6 759,209
1 ₀₁ –2 ₀₂	7 380,214	7 380,204	7 230,621	7 230,593	7 134,216	7 134,198
1 ₁₀ –2 ₁₁	7 834,822	7 834,819	7 662,582	7 662,571	7 546,440	7 546,438
2 ₁₂ –3 ₁₃	10 444,131	10 444,129	10 247,781	10 247,766	10 127,448	10 127,435
2 ₀₂ –3 ₀₃	11 012,472	11 012,472	10 794,111	10 794,109	10 655,014	10 655,009
2 ₂₁ –3 ₂₂	11 105,293	11 105,277	10 877,183	10 877,171	10 729,284	10 729,235
2 ₂₀ –3 ₂₁	11 198,047	11 198,081	10 960,239	10 960,232	10 803,447	10 803,461
2 ₁₁ –3 ₁₂	11 737,252	11 737,242	11 480,481	11 480,475	11 307,720	11 307,728
3 ₁₃ –4 ₁₄	13 900,075	13 900,085	13 640,833	13 640,855	13 482,751	13 482,766
3 ₀₃ –4 ₀₄	14 577,883	14 577,897	14 297,505	14 297,512	14 121,840	14 121,855
3 ₂₂ –4 ₂₃	14 788,862	14 788,890	14 486,653	14 486,664	14 291,140	14 291,152
3 ₂₁ –4 ₂₂	15 017,976	15 018,007	14 692,015	14 692,028	14 474,922	14 474,931
3 ₁₂ –4 ₁₃	15 620,540	15 620,562	15 281,374	15 281,383	15 053,925	15 053,921
1 ₁₀ –2 ₂₁	25 123,172	25 123,186				
1 ₁₁ –2 ₂₀	25 577,811	25 577,800				
2 ₀₂ –3 ₁₃	15 798,940	15 798,931				
3 ₁₂ –3 ₂₁	16 772,502	16 772,520				
3 ₁₃ –3 ₂₂	19 243,409	19 243,418				
4 ₁₃ –4 ₂₂	16 169,947	16 169,965				
4 ₁₄ –4 ₂₃	20 132,183	20 132,223				
4 ₀₄ –5 ₁₅	21 445,141	21 445,143				
5 ₁₄ –5 ₂₃	15 597,232	15 597,254				
5 ₁₅ –5 ₂₄	21 252,658	21 252,726				

b-Übergänge nicht gemessen

Tab. 2. Gemessene und berechnete Rotationsfrequenzen deuterierter Formen von Furfurol-cis und -trans. Berechnete Frequenzen in der Näherung des starren Kreisel mit den Rotationskonstanten der Tab. 4. Meßfehler: ± 25 kHz.

	C ₄ H ₃ OCHO-cis	C ₄ H ₃ OCHO-trans
<i>A</i> MHz	8 143,727 \pm 0,015	8 192,481 \pm 0,050
<i>B</i> MHz	2 098,718	2 045,923
<i>C</i> MHz	1 668,875	1 637,183
κ	–0,8672277	–0,8752949
<i>I_a</i> AME Å ²	62,0761	61,7067
<i>I_b</i> AME Å ²	240,8761	247,0919
<i>I_c</i> AME Å ²	302,9172	308,7810
Δ AME Å ²	–0,0350	–0,0176

Tab. 3. Rotationskonstanten und Trägheitsmomente des normalen Furfurol-cis und -trans. Die Rotationskonstanten der trans-Form wurden aus den 1–2-, 2–3- und 3–4-Übergängen der Tab. 1 berechnet, die der cis-Form aus den 1–2- und 2–3-Linien, *b*-Übergänge eingeschlossen. Umrechnungsfaktor: 505 531 MHz AME Å². „inertia defect“ $\Delta = I_c - I_a - I_b$.

Winkel C(3)C(2)C zu 124° 39,5' angenommen wurde.

Aus dem STARK-Effekt der Übergänge 1₀₁–2₀₂ und 2₀₂–3₀₃ wurden für beide Formen die Komponenten des elektrischen Dipolmoments bestimmt. Dazu wurde die Absorptionszelle mit Hilfe des 1–2-Übergangs von OCS in der üblichen Weise geeicht⁵. Zur Auswertung wurde ein Teilblock (*J*–1, *J*, *J*+1) der Energiematrix in der Basis der symmetrischen Kreiselfunktionen diagonalisiert. In Tab. 5 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Die *a*-Komponenten beider Isomere sind überraschend groß und fast gleich. Wie zu erwarten, unterscheiden sich die

	C ₄ H ₃ OCDO-cis	C ₄ H ₃ OCDO-trans	C ₄ H ₂ DOCHO-trans
<i>A</i> MHz	7 829,319 \pm 0,015	7 886,393 \pm 0,050	8 022,254 \pm 0,050
<i>B</i> MHz	2 066,530	2 018,423	1 985,013
<i>C</i> MHz	1 635,229	1 607,299	1 591,398
κ	–0,8607380	–0,8690499	–0,8775855
<i>I_a</i> AME Å ²	64,5690	64,1017	63,0161
<i>I_b</i> AME Å ²	244,6280	250,4584	254,6739
<i>I_c</i> AME Å ²	309,1500	314,5221	317,6647
Δ AME Å ²	–0,0470	–0,0380	–0,0253

Tab. 4. Rotationskonstanten und Trägheitsmomente deuterierter Formen von Furfurol-cis und -trans, berechnet aus denselben Übergängen wie die Konstanten des normalen Furfurols.

⁵ S. A. MARSHALL u. J. WEBER, Phys. Rev. **105**, 1502 [1957].

b-Komponenten wesentlich voneinander. Nimmt man für das Furanmolekül den Schwerpunkt der negativen Ladung beim O an⁶, so bestätigt die Größe der beiden *b*-Dipolkomponenten erneut, daß die oben getroffene Zuordnung von Spektrum und Konfiguration richtig ist, die *trans*-Konfiguration

	C ₄ H ₃ OCHO- <i>cis</i>	C ₄ H ₃ OCHO- <i>trans</i>
μ_a	3,41 ₈ ± 0,03 D	3,20 ₂ ± 0,03 D
μ_b	1,93 ₂ ± 0,02 D	0,40 ₈ ± 0,04 D

Tab. 5. Dipolmoment von Furfurol-*cis* und -*trans*.

also energieärmer ist. Das Gesamtmoment stimmt recht gut mit dem aus DK-Messungen gewonnenen Wert überein⁷.

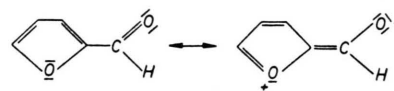
Zur Bestimmung der Energiedifferenz zwischen beiden Isomeren wurden die Intensitäten der Übergänge 4₂₃–5₂₄ der *trans*-Form und 4₀₄–5₀₅ der *cis*-Form bei –50 °C und +30 °C miteinander verglichen^{8,9}. Danach ist die *trans*-Konformation um

Übergang	Gemessene Frequenz MHz	Berechnete Frequenz MHz
1 ₁₁ –2 ₁₂	6 024,064	6 024,068
1 ₀₁ –2 ₀₂	6 477,518	6 477,531
1 ₁₀ –2 ₁₁	7 042,279	7 042,278
2 ₁₂ –3 ₁₃	9 003,038	9 003,040
2 ₀₂ –3 ₀₃	9 581,489	9 581,471
2 ₂₁ –3 ₂₂	9 799,760	9 799,760
2 ₂₀ –3 ₂₁	10 018,032	10 018,049
2 ₁₁ –3 ₁₂	10 526,542	10 526,528
3 ₁₃ –4 ₁₄	11 947,422	11 947,428
3 ₀₃ –4 ₀₄	12 545,819	12 545,824
3 ₂₂ –4 ₂₃	13 022,917	13 022,942
3 ₂₁ –4 ₂₂	13 543,232	13 543,247
3 ₁₂ –4 ₁₃	13 961,064	13 961,063
1 ₁₀ –2 ₂₁	16 717,728	16 717,730
1 ₁₁ –2 ₂₀	17 282,480	17 282,478
2 ₁₁ –3 ₂₂	19 475,184	19 475,211

Tab. 6. Gemessene und berechnete Frequenzen von Rotationsübergängen des Thiophen-2-aldehyds. Berechnete Frequenzen in der Näherung des starren Kreisels mit den Rotationskonstanten der Tab. 7.

0,99 ± 0,20 kcal/Mol energieärmer als die *cis*-Form. Dieser Wert bezieht sich auf den Grundzustand beider Isomere, also nicht auf die Potentialminima.

Im Hinblick auf die großen *a*-Komponenten des Dipolmoments scheint folgende dipolare Grenzformel eine besondere Rolle zu spielen:



Bemerkenswert an dieser mesomeren Grenzform ist, daß bei ihr die Zahl der Doppelbindungen erhalten bleibt, im Gegensatz etwa zur entsprechenden Form beim Benzaldehyd.

Jeder Rotationsübergang im Schwingungsgrundzustand ist bei beiden Isomeren von einer Reihe intensiver Übergänge in angeregten Schwingungszuständen begleitet. Dabei handelt es sich vor allem um charakteristische Schwingungen der Aldehydgruppe. Zur Zeit untersuchen wir diese Schwingungssatelliten, um weitere Information über das Torsionspotential zu erhalten. Darüber soll in Kürze berichtet werden.

A MHz	5 112,997 ± 0,015	I _a AME Å ²	98,8718
B MHz	1 887,847	I _b AME Å ²	267,7818
C MHz	1 378,741	I _c AME Å ²	366,6613
κ	–0,7273322	Δ AME Å ²	0,0077

Tab. 7. Rotationskonstanten und Trägheitsmomente von Thiophen-2-aldehyd.

Im Anschluß an die Untersuchung über das Furfurol wurde auch das Rotationsspektrum des Thiophen-2-aldehyds gemessen. Bei diesem Molekül konnte bisher nur das Spektrum einer Konformation beobachtet werden. Neben intensiven *a*-Übergängen wurden auch schwächere *b*-Linien gefunden. Wie der „inertia defect“ zeigt, ist die Konfiguration eben. Aus Gründen sterischer Hinderung ist anzunehmen, daß es sich um die Form handelt, bei der S und O in *trans*-Konfiguration stehen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch dieses Molekül eine zweite, eventuell nicht planare isomere Form besitzt. Sollte dies der Fall sein, so gehört das in Tab. 6 angegebene Spektrum nach der Intensität der Linien doch zweifellos zur stabileren Form.

Wir danken unserem verstorbenen Lehrer, Herrn Prof. W. MAIER, für das fördernde Interesse an dieser Arbeit, Herrn Dipl.-Phys. W. WERNER für experimentelle Hinweise, den Herren Dr. R. PETER und Dr. H. G. SCHIRDEWAHN für die Überlassung von Rechenprogrammen, Herrn Dr. H. FRIEBOLIN für Kernresonanzmessungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung, ebenso der Studienstiftung des deutschen Volkes, die einem von uns ein Stipendium gewährt.

⁶ L. PUJOL u. A. JULG, Theor. Chim. Acta **2**, 125 [1964].

⁷ O. HASSEL u. E. NAESHAGEN, Z. phys. Chemie (B) **6**, 441 [1930].

⁸ A. S. ESBITT u. E. B. WILSON JR., Rev. Sci. Instrum. **34**, 901 [1963].

⁹ Vgl. etwa H. J. BERNSTEIN, J. Chem. Phys. **17**, 258 [1949].