

Über organische Kristalle mit Kettenmolekülen

Autor(en): **Müller, Alex**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **9 (1936)**

Heft VII

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-110654>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Über organische Kristalle mit Kettenmolekülen

von Alex Müller.

Davy Faraday Laboratory, Royal Institution, London.

(22. 7. 36.)

Einleitung.

Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit einigen Fortschritten in der Erforschung organischer Festkörper. Es handelt sich dabei hauptsächlich um zwei Gesichtspunkte: Den Zusammenhang zwischen Struktur und Gitterenergie, und um die Änderungen des Kristallgitters in der Nähe des Schmelzpunktes und am Schmelzpunkt selbst, und zwar bei einer Gruppe von Substanzen deren Bausteine aliphatische Kettenmoleküle sind. Die behandelten Erscheinungen und Überlegungen sind, wenigstens teilweise, ganz allgemeiner Art, d. h. nicht speziell nur für Kettenmoleküle zutreffend. Für die speziellen Untersuchungen ist die Kettenform insofern wesentlich als sich infolge der einfachen Molekülgestalt die Verhältnisse durchsichtiger gestalten als bei beliebiger Molekülform.

Molekül- und Kristallstruktur.

Der Vollständigkeit halber sollen einige Angaben über Molekülgestalt und Kristallstruktur¹⁾ gemacht werden. Durch Röntgenuntersuchungen ist die den organischen Chemikern seit langem bekannte Kettenstruktur der normalen Paraffine und ähnlicher

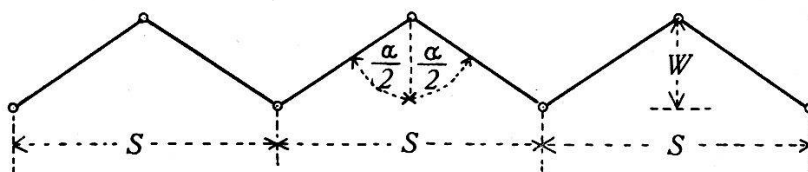


Fig. 1.

$$s = 2,58 \quad W = .89 \text{ \AA E.} \quad \alpha \sim 109\frac{1}{2}^{\circ} \text{ Tetrahederwinkel.}$$

substituierter Verbindungen bestätigt worden, und zwar zeigt es sich, dass die Kohlenstoffzentren einer solchen Kette in einer Ebene, und in dieser in gleichen Intervallen auf zwei parallelen Geraden liegen, und zwar so, wie in beiliegender Figur angedeutet.

Die Fundamentalperiode s der Kette ist nach den neuesten Messungen 2,54—2,62 ÅE., sie ist somit nur wenig verschieden

von der Kantenlänge des Kohlenstofftetraeders im Diamanten, die 2,52 ÅE. misst.

Wesentlich für das Verständnis des Verhaltens dieser Substanzen ist die Lage der Wasserstoffatome. Die Diffraktionsmethoden eignen sich bekanntlich nicht zu ihrer Lagenbestimmung wegen der sehr kleinen Streuung des Wasserstoffs, doch geben die optischen Schwingungsmessungen genügend genaue Auskunft. Nach diesen Messungen ist der C—H-Abstand 1,1 ÅE. Mit Hilfe dieses Abstandes und Symmetriebetrachtungen lassen sich nun die Lagen der Wasserstoffkerne mit ziemlicher Sicherheit bestimmen. Die Projektion einer Paraffinkette auf eine Ebene normal zur Kettenachse ist in Fig. 2 gegeben. Der Winkel

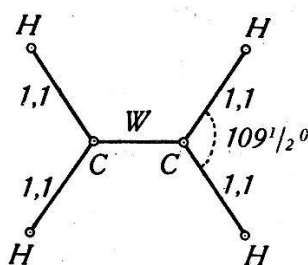


Fig. 2.

zwischen den Verbindungslinien der Wasserstoffzentren und dem zugehörigen Kohlenstoffkern ist gleich dem Tetrahederwinkel angenommen.

Für das Kristallgitter hat die Strukturanalyse Folgendes ergeben. Die Moleküle liegen mit den Längsachsen parallel oder wenigstens sehr nahe parallel zueinander. Die seitlichen Abstände der Kettenachsen sind nahezu dieselben bei allen Paraffinen und substituierten Kettenverbindungen, vorausgesetzt, dass sich die Substanzen nicht zu nahe an ihrem Schmelzpunkt befinden. Die Kristalle haben in den meisten Fällen monokline Symmetrie. Für die Struktur ergibt sich somit folgendes schematische Bild:

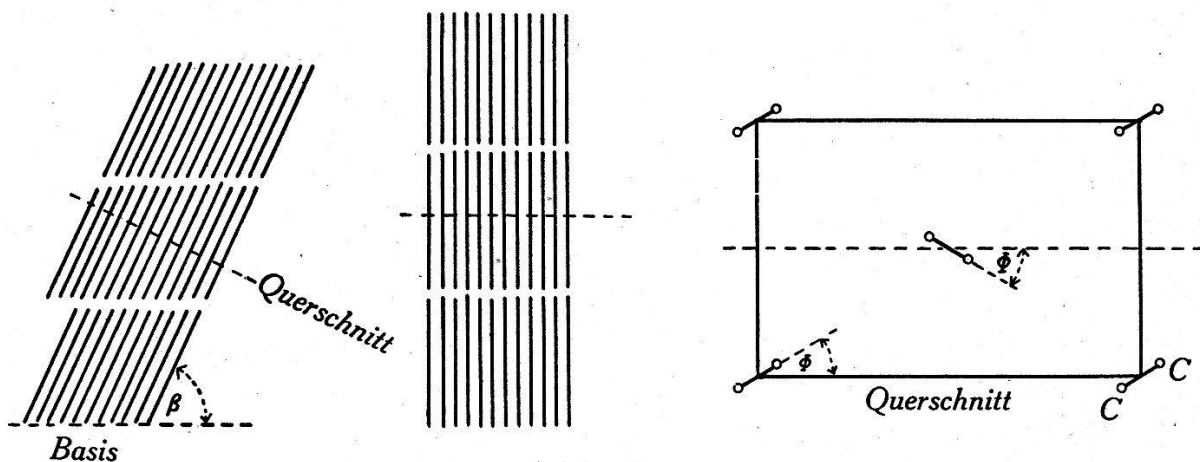


Fig. 3.

*

Der Winkel β kann in speziellen Fällen 90° sein, dies ist z. B. oft der Fall bei Paraffinen und Monoketonen. Die kurzen Linien in den Ecken und in der Mitte der Querschnittfigur sind die Verbindungslinien der Durchstosspunkte der Kohlenstoffparallelreihen im Molekül mit der Projektionsebene. In einigen polymorphen Formen ist der Querschnitt kein Rechteck, diese Formen sind triklin. Der Mittelwert der Querschnittsfläche eines Moleküls beträgt $18,5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, gemessen an einer Reihe von Paraffinen von 23 bis 44 Kohlenstoffatomen bei Zimmertemperatur. In unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes ist der Querschnitt $19,5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ und bei flüssiger Lufttemperatur sinkt er auf $17,6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. Innerhalb eines Prozentes gelten die gleichen Zahlen für substituierte Verbindungen wie Ketone, Säuren, Alkohole usw.

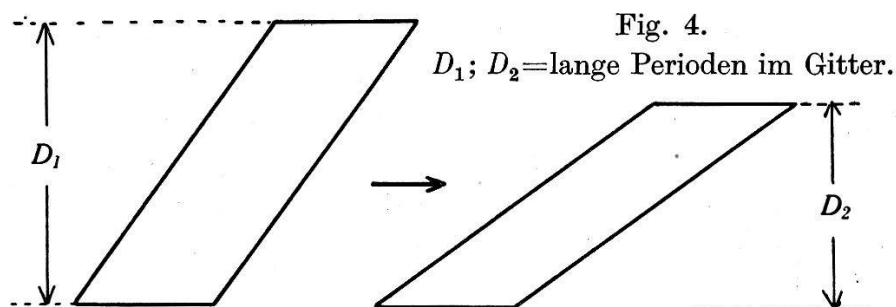
Gitterenergie.

Durch die bekannten Untersuchungen von EISENSCHITZ und LONDON²⁾, und LONDON³⁾ ist die Möglichkeit eröffnet worden, die Gitterenergie (Sublimations-Energie) homopolarer Substanzen abzuschätzen. Zwar beziehen sich die ursprünglichen Überlegungen auf punktförmige Moleküle oder Atome, doch können die Rechnungen sinngemäss übertragen werden auf ausgedehnte Gebilde. Es ist hierbei notwendig, das nicht punktförmige Molekül in kleinere Teile zu spalten. In der Art dieser Aufteilung liegt naturgemässerweise eine gewisse Willkür, doch ergeben die Rechnungen⁴⁾, dass das Endresultat nur wenig von der Wahl der Aufteilung abhängt. Somit darf den Resultaten eine reale Bedeutung zugesprochen werden. Die berechneten Werte der Sublimationswärme eines Paraffinmoleküls bei 20° C , bezogen auf eine CH_2 -Gruppe, liegen zwischen $1,28\text{—}2,34 \times 10^{-13} \text{ erg.}$; der entsprechende beobachtete Wert beträgt $1,62 \times 10^{-13} \text{ erg.}$ An den berechneten Werten ist eine Korrektur für das Abstossungspotential angebracht, die später diskutiert wird.

Die ursprüngliche Rechnungsmethode von LONDON ist nach dem Vorgehen von Kirkwood⁵⁾ dahin abgeändert worden, dass statt der Anregungs- oder Ionisationsenergie die diamagnetische Suszeptibilität in die Näherungsrechnung eingeführt wird. Die Sublimationsenergie berechnet sich zufolge dessen aus dielektrischer und diamagnetischer Polarisierung der Konstituenten Kohlenstoff und Wasserstoff und den Distanzen der Polarisationszentren im Kristall. Diese Distanzen sind bekannt von der Strukturanalyse.

Umwandlungerscheinungen.^{6) 7) 8) 9) 10)}

Die meisten Kettenverbindungen sind polymorph, eine Ausnahme scheinen bis jetzt nur die Monoketone zu bilden. Die Umwandlungen lassen sich ziemlich zwanglos in zwei Gruppen trennen: 1. Änderungen der Struktur, bei denen sich das Molekularvolumen und die Gitterenergie nur wenig oder gar nicht ändert. Solche Umwandlungen sind im allgemeinen irreversibel und treten z. B. wie PIPER gezeigt hat auf, wenn die Substanzen durch Druck deformiert werden. Durch Umschmelzen und Rekristallisation können gleiche Effekte erzielt werden. Diese Art von Umwandlung besteht wesentlich aus einer Änderung der Neigung des Kettenmoleküls zur Basis und zeigt sich im Röntgendiagramm durch Änderung der langen Gitterperiode wie beiliegende schematische Figur zeigt:



2. Eine andere Art Umwandlung ist von einer ausgesprochenen Energieänderung begleitet. Diese Art Umwandlung ist immer reversibel. Wie GARNER und seine Mitarbeiter gezeigt haben, beträgt die Umwandlungswärme bis zu 50% der Schmelzwärme. Die Volumänderungen sind ebenfalls von ähnlicher Grösse wie diejenigen, die beim Schmelzen auftreten. Da das Molekül seine Länge nicht ändert, so sind die Volumänderungen im wesentlichen Querschnittsänderungen. Mit anderen Worten: Das Gitter dehnt sich nur in zwei zur Molekülachse senkrechten Achsen aus, in der dritten, zur Molekülachse parallelen Richtung ist die Ausdehnung viel geringer und (prozentual) um so kleiner, je länger das Molekül. Sind a und b die beiden kürzeren, in der Querschnittsebene liegenden Achsen, so ergibt sich für die Umwandlung folgendes Bild:

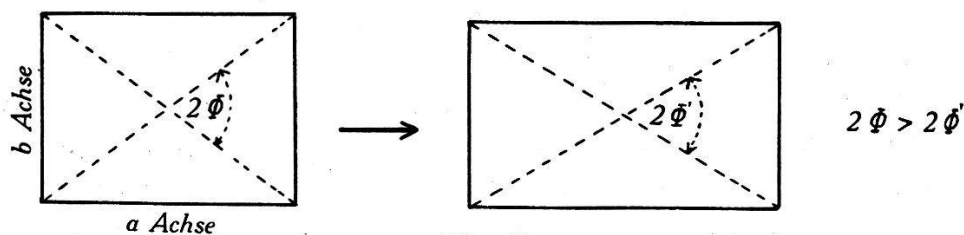


Fig. 5.

Bei Zimmertemperatur und gemessen an der oben genannten Reihe von Paraffinen ist der Winkel 2Φ im Mittel ziemlich genau $67\frac{1}{2}^\circ$. In einem Temperaturbereich von $15\text{--}20^\circ$ unterhalb des Schmelzpunktes beginnt sich das Gitter sehr stark auszudehnen, und zwar hauptsächlich in der Richtung der a -Achse. Dadurch wird 2Φ kleiner. In einer Zahl von Paraffinen (Kohlenstoffzahl zwischen 22 und 30) erreicht beim Schmelzpunkt dieser Winkel 2Φ den Wert 60° . Die Durchstosspunkte der Molekülachsen mit der Querschnittsebene bilden ein trigonales Punktnetz. Mit anderen Worten: Jedes Molekül ist umgeben von 6 Nachbarn, die von ihm und unter sich gleiche Abstände haben. Das Gitter ist somit beim Schmelzpunkt symmetrischer als bei der Ausgangstemperatur. Bei einer Zahl von Paraffinen und Monoketonen ist der Übergang von der weniger symmetrischen zur symmetrischen Form kontinuierlich. Bei den Paraffinen 24 bis 29 tritt in dem genannten Temperatur-Intervall eine diskontinuierliche reversible Umwandlung auf. Das Beachtenswerte bei diesem Vorgang ist, dass unmittelbar nach dem Umwandlungspunkt das Gitter noch nicht den Zustand der höchsten Symmetrie besitzt. Bei Paraffinen mit Kohlenstoffzahl kleiner als 20 tritt dieser Zustand überhaupt nicht ein, indem die Substanzen schon vorher schmelzen. Ebenso werden bei diesen Paraffinen keine Umwandlungen mit Energieänderung beobachtet. Untersuchungen am festen Pentan vom Schmelzpunkt (-132°) bis -169° geben ebenfalls keine Anzeichen einer solchen Umwandlung. Interessant ist das Verhalten des extremen Endgliedes der Paraffinreihe des Methans. CLUSIUS¹¹⁾ hat gezeigt, dass Methan einen Umwandlungspunkt besitzt, bei dem sich das Volumen und die Energie nur äusserst wenig, die spezifische Wärme dagegen stark ändert. Es ist nicht ausgeschlossen, dass hier die Quanteneffekte eine wesentliche Rolle spielen, bei den langen Molekülen kommen sie selbstredend nicht in Frage.

Der Schmelzmechanismus.

Eine allgemeine Begründung der genannten Erscheinungen ist z. Z. noch nicht möglich, immerhin lassen sich z. B. über den Schmelzvorgang einige weitere Aussagen machen. Zunächst ist das Problem der Symmetrie am Schmelzpunkt zu behandeln. Die Projektion eines Kettenmoleküls auf eine zur Molekülachse senkrechte Ebene ist symmetrisch in bezug auf die zwei zueinander senkrechten Richtungen AA und BB , und hat somit nicht die am Schmelzpunkt beobachtete trigonale Symmetrie.

Die Drehschwingungen der Wasserstoffatome — in der Figur durch Pfeile angedeutet — bewirken eine Ausgleichung der Unterschiede der beiden Achsenrichtungen AA und BB . Dieser Ausgleich, dass das Molekül symmetrischer erscheint. Diese Symmetrienerhöhung macht sich im Kristallgefüge bemerkbar. Eine ähnliche Art von Symmetrienerhöhung wird erzielt durch eine Rotationsbewegung des ganzen Moleküls um seine Längsachse. Eine Entscheidung zugunsten der einen oder der anderen Annahme lässt sich auf Grund reiner Strukturuntersuchungen nicht fällen. Eine andere Methode führt hier zum Ziel.

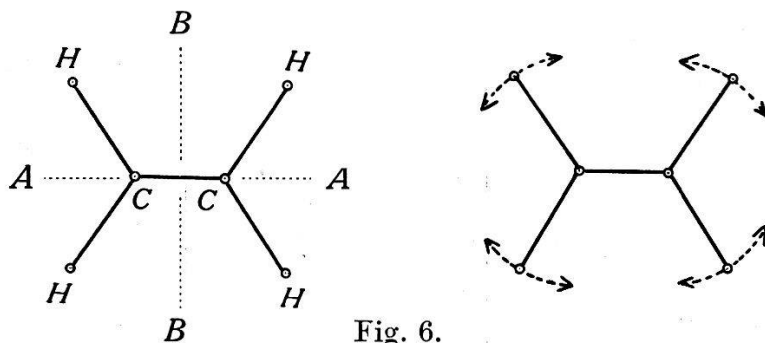


Fig. 6.

Durch Substitution zweier an ein Kohlenstoffatom gebundener Wasserstoffatome durch Sauerstoff (Ketonsauerstoff) erhält das elektrisch neutrale Kettenmolekül C_nH_{2n+2} einen Dipol. Dieser Dipol ist relativ zu der Kohlenstoffkette nur wenig beweglich und kann deshalb als Indikator für die Beweglichkeit des ganzen Moleküls benutzt werden. Die Messung der Dielektrizitätskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur gibt hierüber Aufschluss.

Die Messungen¹²⁾ ergeben Folgendes: Ungefähr $15-20^\circ$ unterhalb des Schmelzpunktes eines solchen Kettenketones beginnt die Dielektrizitätskonstante stark zu steigen und erreicht beim Schmelzpunkt einen maximalen Wert. Die Grösse dieses Wertes hängt bei gegebener Dipolstärke von der Konzentration, d. h. im vorliegenden Fall von der Kettenlänge ab. Je grösser die Kettenlänge, um so kleiner der Beitrag des Dipolmomentes zur Molekulpolarisation. Der Anstieg der Polarisation ist so erheblich, dass keine andere Erklärung denkbar ist als diejenige der freien Einstellbarkeit der Dipole und damit der ganzen Moleküle im elektrischen Feld. Über den zeitlichen Verlauf der Wärmebewegung lässt sich vorläufig nichts aussagen. Zu ganz ähnlichen Schlüssen führt eine Untersuchung von BUCKINGHAM¹³⁾, die sich von der oben zitierten insofern unterscheidet, als es sich bei diesen Experimenten um einen etwas komplizierteren Körper den Äthyl-ester der Behensäure handelt. Diese Substanz hat in der Nähe

des Schmelzpunktes einen Umwandlungspunkt, der auch in der Dielektrizitätskonstanten auftritt. Aus diesen Versuchen folgt somit, dass wenigstens bei einer Gruppe von Kettenverbindungen die Richtkräfte schon erheblich vor dem Schmelzpunkt verschwinden.

Die Berechnung der Gitterenergie ist für verschiedene Φ ausgeführt worden, dabei ist Φ nach Figur der Winkel zwischen der Symmetrieebene im Kristall und der Ebene durch die Parallelreihen der Kohlenstoffatome in den Molekülen. Die folgende Tabelle gibt die Resultate dieser Rechnungen.

Sublimations (Gitterenergie) eines Paraffinmoleküls bezogen auf 1 CH₂

Φ	v. d. Waals'sche Anziehung	Abstossungspotential	Total Potential
0	$-3,10 \times 10^{-13}$ erg.	$+1,22 \times 10^{-13}$ erg.	$-1,88 \times 10^{-13}$ erg.
30	-2,58 „	+ ,24 „	-2,34 „
60	-2,55 „	+ ,26 „	-2,29 „
90	-3,00	+1,02	-1,98

(bei Zimmertemperatur)

Das Gesamtpotential setzt sich zusammen aus der v. d. Waals'schen Anziehung und einem Abstossungspotential. Die Abstossungskräfte, sofern von ihrer Lokalisierung die Rede sein kann, müssen ihren Sitz wesentlich in der Wasserstoffhülle haben, die das Kettenmolekül umgibt. Der am Kohlenstoff abgesättigte Wasserstoff kann in seinen Wirkungen sich nicht sehr stark von Helium unterscheiden; dies zeigt sich z. B. in dem sehr inerten Verhalten der Paraffine gegen chemische Eingriffe. SLATER und KIRKWOOD¹⁴⁾ haben einen für die numerische Rechnung handlichen Ausdruck für das Abstossungspotential von Helium gegeben. In der obigen Tabelle sind versuchsweise die Abstossungsterme im Gitter mit Hilfe dieser Heliumfunktion berechnet, als Abstände in der Potentialfunktion figurieren die modellmässig bekannten Distanzen zwischen den Wasserstoffkernen benachbarter Moleküle. Es ist zu erwarten, dass das Abstossungspotential kleiner ist als das v. d. Waalspotential. Dies ist tatsächlich der Fall. Die Rechnung zeigt ferner, dass das Energieminimum nicht in den Extremlagen $\Phi = 0$ und $\Phi = 90^\circ$ liegt, sondern dazwischen. Der kleinste Wert liegt bei $\Phi = 30^\circ$. Dies entspricht der experimentell festgelegten Tatsache, derzufolge dieser Winkel zwischen 23° und 30° liegt. Die Höhe der Potentialschwelle ist nach obiger Tabelle ungefähr 5×10^{-14} erg. Der Freiheitsgrad der Rotation um eine

festen Achse bei Zimmertemperatur ist $K/2 \cdot 290 = 2 \times 10^{-14}$ erg. Die obige Tabelle bezieht sich auf Gitterdimensionen von Kristallen deren Moleküle 20—30 Kohlenstoffatome besitzen. Die Energie, die notwendig ist, um ein Molekül von 20 Kohlenstoffatomen auf diesen Potentialberg zu heben, ist somit $20 \times 5 \times 10^{-14}$ erg., d. h. ungefähr 50mal grösser als die Energie der freien Rotation. Dabei ist zu bemerken, dass bei der Berechnung des Potentials angenommen ist, dass sich bei Veränderung des Winkels Φ alle Moleküle im Gitter synchron drehen, gemäss der beobachteten Symmetrie. Eine andere Art dieser Berechnung wäre z. B. die, bei der alle Moleküle in einer bestimmten Lage festgehalten sind, und ein herausgegriffenes Molekül sich im Feld der übrigen dreht. Der Potentialverlauf würde sich dadurch etwas ändern, die Höhe der Potentialschwelle wäre aber trotzdem von gleicher Grössenordnung. Die Rechnung ergibt somit, dass in dem betrachteten Fall die mittlere thermische Energie der freien Rotation noch beträchtlich kleiner ist als die Potentialschwelle der Drehung, und dies entspricht gerade der Erwartung, derzufolge die Rotation noch nicht stark angeregt sein kann bei Zimmertemperatur. Anders liegen die Verhältnisse in der Nähe des Schmelzpunktes. Bei der Berechnung des Abstossungspotentials kommt wesentlich nur die Wirkung eines einzelnen Paares von Wasserstoffatomen ins Gewicht. Bei Zimmertemperatur ist nach Strukturmodell der Abstand 2,1 ÅE. für $\Phi = 0$ und ca. 2,4 ÅE. für $\Phi = 30^\circ$. Das Heliumabstossungspotential nach SLATER und KIRKWOOD ist für ein Atompaar

$$= 7,7 \times e^{-2,43 R/a_0} \times 10^{-10} \text{ erg.} \sim 7,7 \times 10^{-2R} \times 10^{-10} \text{ erg.}$$

$$R = \text{Abstand in ÅE.} \quad a_0 = \text{Bohrradius.}$$

Beim Schmelzpunkt sind die entsprechenden Abstände im Gitter 2,85 ÅE. für $\Phi = 0$ und 3,15 ÅE. für $\Phi = 30^\circ$. Somit ergibt sich für das Verhältnis der Abstossungspotentiale für $\Phi = 0$; $10^{5,7-4,2} = 10^{1,5}$ und $\Phi = 30$; $10^{6,3-4,8} = 10^{1,5} \sim 30$, d. h. beim Schmelzpunkt ist die Potentialschwelle, herrührend vom Abstossungspotential nur noch ca. $1/30$ von derjenigen bei Zimmertemperatur. In ganz ähnlicher Weise gleichen sich die kleineren Unterschiede in der v. d. Waals'schen Anziehung aus. Infolgedessen sinkt die Höhe der Potentialschwelle ab und hat am Schmelzpunkt die gleiche Grössenordnung wie die mittlere Energie der freien Rotation. Die Resultate dieser Abschätzung stehen somit nicht im Widerspruch mit dem Vorhergehenden.

Eine weitere Folgerung die aus dem Verlauf der Potentialkurve gezogen werden kann, betrifft die Drehschwingung des

Kettenmoleküls im Kristall. Die Eigenfrequenz dieser Schwingung sollte nach der Berechnung zwischen $0,7\text{--}1,7\text{ cm}^{-1}$ liegen, d. h. bei einer Wellenlänge in der Nähe eines Centimeters. Aus Messungen der dielektrischen Polarisierung bei 2 Meter Wellenlänge ergibt sich für das Monoketon $n\text{-C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}$ eine Molekularpolarisation von ca. 91 cm^3 ; das Paraffin von gleicher Kettenlänge hat eine Polarisierung von 79 cm^3 . Die Differenz ist somit 11 cm^3 . Nach Messungen von CARTWRIGHT und ERRERA¹⁵⁾ ist der Anteil der Kernschwingungen in der Molekularpolarisation von Azeton $0,9\text{ cm}$ im flüssigen Zustand und $2,8\text{ cm}^3$ im gasförmigen. Die Messungen in der Flüssigkeit sind im Wellenlängenbereich von $50\text{--}150\ \mu$ gemacht. Die oben gefundene Differenz von 11 cm^3 in der Molekularpolarisation ist somit wesentlich grösser und scheint darauf hinzudeuten, dass in dem Wellenlängenbereich von $150\ \mu$ und 2 m eine Eigenschwingung liegt. Versuche, dies direkt zu prüfen, sind in Vorbereitung.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einigen Fortschritten in der Erforschung organischer fester Körper. Der Zusammenhang wird behandelt zwischen Struktur und Gitterenergie einer Gruppe organischer fester Körper, deren Bestandteile homopolare Kettenmoleküle sind. Ferner werden diskutiert die Umwandlungserscheinungen der Kristallgitter und die Rotation der Kettenmoleküle in der Nähe des Schmelzpunktes.

Literatur.

Die Literaturangaben machen keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Es sind nur diejenigen Arbeiten berücksichtigt, die sich auf die physikalische Seite des Problems beziehen.

- 1) MÜLLER, Proc. Roy. Soc. A., Bd. **120**, p. 437, 1928.
- 2) EISENSCHITZ und LONDON, Z. f. Phys., Bd. **60**, p. 491, 1930.
- 3) LONDON, Zeitschr. f. Phys. Chem., B., Bd. **11**, p. 222, 1930.
- 4) MÜLLER, Proc. Roy. Soc. A., Bd. **154**, p. 624, 1936.
- 5) KIRKWOOD, Phys. Zeitschr., Bd. **33**, p. 57, 1932.
- 6) MÜLLER, Jour. Chem. Soc., Bd. **127**, p. 599, 1925.
- 7) MÜLLER, Proc. Roy. Soc. A., Bd. **127**, p. 417, 1930.
- 8) GARNER, Jour. Chem. Soc., p. 1533, 1931.
- 9) PIPER und andere, Biochemical Jour., Bd. XXV, p. 2072, 1931.
- 10) MÜLLER, Proc. Roy. Soc. A., Bd. **138**, p. 514, 1932.
- 11) CLUSIUS und PERLIK, Zeitschr. f. Phys. Chem., B. Bd. **24**, p. 313, 1933.
- 12) MÜLLER (im Druck).
- 13) BUCKINGHAM, Trans. Faraday Soc., Bd. **30**, p. 377, 1934.
- 14) SLATER and KIRKWOOD, Phys. Rev., Bd. **37**, p. 682, 1931.
- 15) CARTWRIGHT and ERRERA, Proc. Roy. Soc., Bd. **154**, p. 138, 1936.