

Dipolmoleküle verschieden ist. Wegen der thermischen Bewegung sollte dabei die Verteilungsbreite der Aktivierungsenergien sinken, je größer die Relaxationszeit wird, über die zu mitteln ist.

Chloroform enthält als einziges Molekül einen C–H-Dipol und weicht beträchtlich vom Verhalten der anderen Moleküle ab. Es hat trotz seines kleinen Molekülvolumens, vor allem in Benzol, eine längere Relaxationszeit, und die Absorptionskurve ist kaum verflacht. Dazu kommt der erhebliche Unterschied in beiden Lösungsmitteln, den die Langwellenrelaxationszeit aufweist. Das legt die Annahme nahe, daß bei Chloroform die Relaxation wesentlich durch die Wechselwirkung des CH-Dipols mit dem Lösungsmittel bestimmt wird.

Schluß

Gegenüber den bisherigen Diskussionen der Langwellenrelaxationszeit und des verschobenen COLE-Kreises bringt die Analyse der Frequenzabhängigkeit von ϵ'' über einen größeren Bereich die Möglichkeit, erste Aussagen über die Form des Relaxationsspektrums zu machen. Vergleicht man die Resultate bei den 1-Chloriden mit denen von 2- und 3-Chloriden, so wird man zu dem Schluß geführt, daß stets beim Vorhandensein eines polaren Endgliedes der Kette eine sehr kurze Relaxationszeit im Spektrum auftritt.

Diese kann ihrer Größe nach nicht mit einer Rotation des ganzen Moleküls in Verbindung gebracht werden, so daß sie nur einer inneren Beweglichkeit der Moleküle zugeordnet werden kann, die sich auch bei der Relaxation bemerkbar macht. Zur hohen Aktivierungsenergie, die für einen solchen Prozeß nach anderen Untersuchungen notwendig ist, läßt sich ergänzend bemerken, daß die Relaxationszeit außer von der Aktivierungsenergie noch von einem Zeitfaktor abhängt, in den die Aktivierungsentropie eingeht. In diesem Zusammenhang werden Meßresultate von DAVIES und MEAKINS²⁶ an substituierten Phenolen in verdünnter Lösung von besonderem Interesse. Danach sind nämlich die Aktivierungsenergien für die Drehbewegung des ganzen Moleküls und der OH-Gruppe nahezu gleich, während die Zeitfaktoren sich um den Faktor 100 unterscheiden und eigentlich allein den Unterschied der Einzelrelaxationszeiten bedingen.

Die Arbeit wurde durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt, wofür hier sehr gedankt sei. Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. L. HORNER und Herrn Dr. L. SCHLÄFER, Organisch-Chemisches Institut Mainz, die uns freundlicherweise die meisten Substanzen überließen und zum Teil gesondert herstellten und reinigten.

²⁶ M. DAVIES u. R. J. MEAKINS, J. Chem. Phys. **26**, 1584 [1957].

Der Einfluß der Eigenbeweglichkeit der NH₂-Gruppe in Anilinderivaten auf das dielektrische Relaxationsverhalten

Von HELMUT KRAMER *

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Mainz

(Z. Naturforsch. **15 a**, 974–979 [1960]; eingegangen am 12. August 1960)

Von verschiedenen methyl- und chlosubstituierten Anilinen wurde in verdünnter benzolischer Lösung die dielektrische Absorption ϵ'' bei 10,35 cm, 3,06 cm, 1,392 cm und 0,696 cm Wellenlänge und 20 °C gemessen. Es wird gezeigt, daß die Meßwerte nicht mehr durch einen DEBYE-Term zu beschreiben sind. Eine Aufteilung der Absorption in zwei Anteile, von denen der eine der Beweglichkeit des Gesamtmoleküls, der andere der Gruppe zuzuordnen ist, erwies sich in dem betrachteten Bereich als ausreichend. Die ermittelten Molekülbeweglichkeiten änderten sich nach Größe und Gestalt entsprechend den DEBYESchen und PERRINschen Beziehungen. Die Gruppenbeweglichkeiten zeigten keine charakteristische Abhängigkeit. Die BUDÓsche Theorie erlaubt, aus der Größe der beiden Relaxationsanteile die Komponenten der NH₂-Partialmomente, die durch ihre Beweglichkeiten die höherfrequenten Anteile erzeugen, zu berechnen. Bis auf etwas kleinere Werte bei den ortho-substituierten Molekülen erweisen sie sich als konstant. Auch die berechneten Winkel zwischen dem NH₂-Moment und der CN-Bindungsachse schwanken wenig um 38° und lassen nur eine geringe Beeinflussung der NH₂-Gruppe durch die Substituenten am Phenylring zu.

In früheren Arbeiten¹ wurde darauf hingewiesen, daß Anilin und Toluidine in verdünnter Lösung kür-

zere effektive dielektrische Relaxationszeiten τ_{eff} besitzen, als sie für ebenso große, starre Moleküle aus

* Jetzige Anschrift: Farbwerke Hoechst AG., Werk Bobingen b. Augsburg.

¹ E. FISCHER, Naturwiss. **33**, 368 [1946] und Z. Elektrochem. **53**, 16 [1949].



der Absorption von Meterwellen mit der DEBYESchen Gleichung zu ermitteln sind. Für rotatorische Beweglichkeit von polaren Gruppen am Molekül zeigte BUDÓ², daß das dielektrische Relaxationsverhalten durch zwei oder mehr Relaxationszeiten beschrieben werden kann. FISCHER³ diskutierte die τ_{eff} -Messungen der genannten Moleküle unter Berücksichtigung der BUDÓschen Theorie, wobei er aber auch einen Protonenumklapprozeß als Ursache der Gruppenbeweglichkeit für möglich hielt. Mit verfeinerten Messungen⁴ und einem aus den Gesamtmomenten der Toluidine berechneten Winkel zwischen NH₂-Moment und CN-Bindung von ca. 60° schätzte er eine zweite für die Gruppe charakteristische Relaxationszeit von ungefähr 2 psec ab. Auch für mehrfach methylierte und chlorierte Aniline wurden später ähnliche Werte ermittelt⁵. Um von den bei diesen Auswertungen angenommenen Parametern über Molekülform und Größe sowie den genannten Momentwinkeln frei zu werden, wurden Mikrowellenmessungen mit zur Diskussion herangezogen⁶. Sie zeigten, daß das Relaxationsverhalten von Aminen verschiedener Gestalt gut durch zwei Relaxationszeiten zu beschreiben ist und der aromatischen Aminogruppe eine größere Beweglichkeit als der aliphatischen zuzuschreiben ist.

In Weiterführung dieser Untersuchungen wurden jetzt an verschiedenen substituierten Anilinen weitere Mikrowellenmessungen im Gebiet des Absorptionsmaximums bis 7 mm abwärts ausgeführt, um den Absorptionsverlauf besser als bisher festzulegen und detailliertere Aussagen über die Beweglichkeit der NH₂-Gruppe und ihre Beeinflussung durch Substituenten am Phenylring zu erhalten.

1. Meßmethoden und Meßergebnisse

Der Verlustanteil ε'' der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ von verdünnten benzolischen Lösungen ist mit vier verschiedenen Wellenlängen bei 20 °C gemessen worden. Die für das Dipolmolekül spezifische Dämpfungsgröße $\Delta\varepsilon''/x$ (x : Molenbruch, Δ : Differenz der Meßgröße von Lösung und Lösungsmittel) wurde durch Absorptionsmessungen an mindestens drei Konzentrationen bis max. zwei Mol-%

erhalten, wobei $\Delta\varepsilon''$ innerhalb der Fehlergrenzen von 2% proportional der Konzentration war⁷.

Bei 10,35 cm Wellenlänge dienten die Güteänderungen eines Koaxialresonators zur Bestimmung von $\Delta\varepsilon''/x$ (s. Anm. 8). Bei 3,06 cm ist die Dämpfungsänderung mit einem Mikrowelleninterferometer ermittelt worden, wie es schon für 1,5 cm Wellenlänge beschrieben wurde⁹. Aus der Leistungsabnahme einer Welle, die einen stetig auffüllbaren Hohlleiter durchläuft¹⁰, wurde bei 1,392 cm und 0,696 cm die Absorption bestimmt.

Außerdem wurden $\Delta\varepsilon_0$ (statische DK) in einer Niederfrequenzbrücke unter Anwendung einer Kompensationsmethode und gleichzeitig der Brechungsindex n mit einem ABBE-Refraktometer gemessen, um daraus das Dipolmoment μ zu ermitteln.

Die untersuchten Aniline wurden von den Firmen Fluka und Dr. Schuchardt meist im Reinheitsgrad „reinst“ bezogen und vor der Messung durch fraktionierte Destillation weiter gereinigt. Benzol (reinst, thiophenfrei, Merck) ist über Natrium getrocknet und destilliert worden.

In Tab. 1 sind die Meßergebnisse der verschiedenen Anilinderivate wiedergegeben. Für das Dipolmoment μ gilt in benzolischer Lösung bei 20 °C: $(\Delta\varepsilon_0 - \Delta n^2)/x = 1,427 \mu^2$. In den folgenden Spalten sind die Werte der relativen Absorptionsgröße

$$\eta'' = \Delta\varepsilon''/(\Delta\varepsilon_0 - \Delta n^2)$$

bei den vier Wellenlängen eingetragen. Der Fehler dieser Werte beträgt maximal 3%.

	μ in D	η'' bei			
		10,35 cm	3,06 cm	1,392 cm	0,696 cm
Anilin	1,54	0,103	0,248	0,332	0,291
<i>o</i> -Toluidin	1,58 ₅	129	315	370	266
<i>m</i> -Toluidin	1,43	121	291	301	252
<i>p</i> -Toluidin	1,29	114 ₄	248	264	248
2,4-Dimethylanilin	1,32	179 ₅	272	272	239
2,5-Dimethylanilin	1,44 ₅	180	355	296 ₅	220 ₅
2,6-Dimethylanilin	1,61	178	374	355	244
Mesidin	1,37	199 ₅	314	255	210 ₇
<i>o</i> -Chloranilin	1,77	146 ₅	337	358	251
<i>m</i> -Chloranilin	2,65	225 ₅	424	340	214
<i>p</i> -Chloranilin	2,98	275 ₅	437	334	208

Tab. 1. Dipolmomente und Mikrowellenabsorption einiger Anilinderivate.

² A. BUDÓ, Phys. Z. **39**, 706 [1938].

³ E. FISCHER, Z. Phys. **127**, 49 [1949]; Z. Naturforschg. **4a**, 707 [1949].

⁴ E. FISCHER, Z. Naturforschg. **9a**, 904 u. 909 [1954].

⁵ E. FISCHER u. M. ERGUN, Z. Naturforschg. **12a**, 241 [1957].

⁶ H. KRAMER, Z. Naturforschg. **15a**, 66 [1960].

⁷ Für die Ausführung der Messungen sei U. ARNEMANN, F. HANNA und A. ZENTECK sehr gedankt.

⁸ J. SCHNEIDER, Diplomarbeit, Freiburg 1955.

⁹ F. HUFNAGEL u. G. KLAGES, Z. angew. Phys. **12**, 202 [1960].

¹⁰ H. KRAMER, Z. Phys. **157**, 134 [1959].

2. Auswertung

Die η'' -Werte sollten der DEBYESchen Gleichung

$$\eta'' = \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1)$$

genügen, wenn das Molekül durch eine Relaxationszeit τ zu beschreiben ist ($\omega = 2\pi\nu$). Es ist schon früher gezeigt worden⁶, daß Moleküle mit beweglichen NH_2 -Gruppen eine flachere Absorptionskurve besitzen als durch Gl. (1) festgelegt wird. Da für alle untersuchten Substanzen eine Gruppenbeweglichkeit zu erwarten ist, soll zunächst ermittelt werden, wie gut durch

$$\eta'' = (1 - G) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad 0 < G < 1, \quad (2)$$

eine Annäherung des Absorptionsverlaufs gefunden werden kann. Die Ergebnisse der Tab. 1 wurden deshalb nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgewertet. Es wurde mit einem Digitalrechner das

Wertepaar G, τ bestimmt¹¹, für das $\sum_1^4 u_i^2$ minimal ist. u_i ist die Abweichung des Meßwertes bei der Frequenz i von der optimalen Kurve (oberhalb der Kurve: Positiv). Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tab. 2 wiedergegeben. G wäre der Anteil von μ^2 , der bei sehr viel höheren Frequenzen seinen Beitrag zur Orientierungspolarisation liefert. Der Vergleich der Relaxationszeiten mit denen starrer Moleküle zeigt (z. B. Chlorbenzol: $\tau = 9,6$ p sec), daß, besonders für Moleküle mit größerem G , die ermittelten τ den Volumina der Moleküle nach zu klein sind. Für Anilin wäre so ein Wert von 8–9 p sec zu erwarten. Auch $\sum_1^4 u_i^2$ ist für fast alle Dipol-

moleküle größer als die Summe der Meßfehlerquadrate, die ca. 1 bis $2 \cdot 10^{-4}$ beträgt, so daß nur die orthosubstituierten Aniline (*o*-Toluidin, *o*-Chloranilin) sich in ausreichender Näherung durch Gl. (2) darstellen lassen. Die in der letzten Spalte der Tab. 2 eingetragenen Abweichungen u fallen für den 7 mm- und 10 cm-Meßpunkt, d. h. auf den beiden Flanken der Absorptionskurve, für alle Moleküle positiv aus. Darin zeichnet sich deutlich ab, daß gegenüber (1) nicht nur ein verflachter, sondern auch verbreiteter Absorptionsverlauf anzunehmen ist. In Abb. 1 ist am *p*-Toluidin dargestellt, wie stark die Abweichungen der Meßpunkte von der Annäherung durch einen DEBYE-Term sind (gestrichelte Kurve).

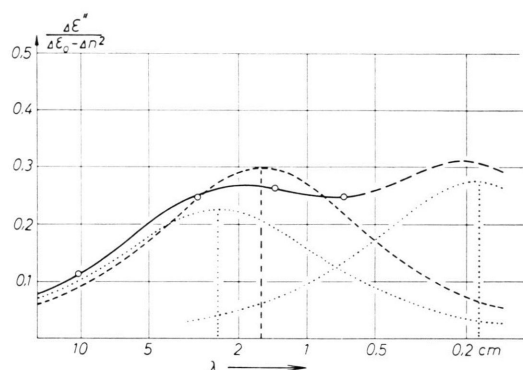


Abb. 1. Die Annäherung des Absorptionsverlaufs von *p*-Toluidin durch einen DEBYE-Term (—) und zwei DEBYE-Terme (---).

Von BUDÓ² wurde gezeigt, daß das Relaxationsverhalten von Molekülen mit frei drehbaren Gruppen, unter welche die gemessenen eingeordnet werden könnten, durch zwei Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 zu beschreiben ist, wenn die Figurenachse des durch ein Rotationsellipsoid angenäherten Moleküls mit

	$(1 - G)$	$10^{-12} \tau$ sec	$\sum_1^4 u_i^2 (\cdot 10^4)$	10,35	$u (\cdot 10^3)$ bei			
					3,06	1,392	0,696 cm	
Anilin	0,68 ₅	6,9 ₆	4,6	+ 17	— 1	— 10	+ 7	
<i>o</i> -Toluidin	0,75 ₃	8,9 ₉	0,98	+ 8	— 7	— 1	+ 1	
<i>m</i> -Toluidin	0,66 ₄	9,2 ₄	12	+ 12	+ 5	— 24	+ 22	
<i>p</i> -Toluidin	0,59 ₇	8,3 ₈	25	+ 26	+ 6	— 31	+ 28	
2,4-Dimethylanilin	0,64 ₃	10,9 ₂	65	+ 57	— 26	— 26	+ 44	
2,5-Dimethylanilin	0,73 ₆	13,1 ₇	14	+ 13	— 5	— 18	+ 29	
2,6-Dimethylanilin	0,80 ₃	11,7 ₃	4,9	+ 14	— 7	— 7	+ 14	
Mesidin	0,67 ₉	14,6 ₃	43	+ 30	— 24	— 18	+ 50	
<i>o</i> -Chloranilin	0,76 ₀	10,1 ₄	1,9	+ 11	— 4	— 4	+ 7	
<i>m</i> -Chloranilin	0,86 ₄	14,8 ₇	2,5	+ 8	— 6	— 4	+ 12	
<i>p</i> -Chloranilin	0,91 ₃	17,1 ₉	10	+ 15	— 19	+ 3	+ 21	

Tab. 2.

¹¹ Herrn Prof. Dr. F. L. BAUER möchte ich für seine freundliche Unterstützung dabei danken.

	G	τ_1 (in 10^{-12} sec)	τ_2	$\sum_1^4 u_i^2 (\cdot 10^4)$	10,35	$u (\cdot 10^3)$ bei 3,06	1,392	0,696 cm
Anilin	0,41 ₁	8,2 ₅	0,67	1,8	+ 11	- 7	+ 2	- 1
<i>o</i> -Toluidin	0,25 ₅	9,1 ₃	1,10	0,92	+ 8	- 5	+ 2	0
<i>m</i> -Toluidin	0,43 ₄	11,7 ₄	0,80	0,024	- 1	+ 1	- 1	0
<i>p</i> -Toluidin	0,55 ₀	13,0 ₂	0,93	0,32	+ 4	- 3	+ 2	- 1
2,4-Dimethylanilin	0,49 ₄	19,4 ₂	1,30	8,0	+ 9	- 16	+ 20	- 8
2,5-Dimethylanilin	0,32 ₄	15,4 ₇	0,81	0,051	- 1	+ 1	- 1	0
2,6-Dimethylanilin	0,24 ₀	12,8 ₃	0,69	0,97	+ 7	- 6	+ 4	- 1
Mesidin	0,40 ₅	19,7 ₇	1,04	0,39	+ 2	- 4	+ 4	- 2
<i>o</i> -Chloranilin	0,26 ₈	10,7 ₀	0,36	0,89	+ 7	- 5	+ 3	- 1
<i>m</i> -Chloranilin	0,16 ₀	15,6 ₇	0,64	0,13	+ 2	- 2	+ 2	- 1
<i>p</i> -Chloranilin	0,12 ₆	18,7 ₈	1,66	1,9	+ 4	- 8	+ 9	- 5

Tab. 3.

der Rotationsachse der Gruppe übereinstimmt. τ_1 und τ_2 sind nach

$$\tau_1 = 1/2 D_m, \quad \tau_2 = 1/(D_m + D_g) \quad (3)$$

mit den Beweglichkeiten des Moleküls D_m und der beweglichen Gruppe D_g verbunden. Deshalb soll untersucht werden, ob eine Darstellung des Absorptionsverlaufs durch zwei DEBYE-Terme gemäß

$$\eta'' = (1 - G) \frac{\omega \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + G \frac{\omega \tau_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2} \quad (4)$$

zu einer ausreichenden Annäherung führt.

Die Meßergebnisse wurden auch nach (4) unter der Bedingung ausgewertet, daß $\sum_1^4 u_i^2$ ein Minimum annimmt. Die so ermittelten Relaxationsparameter τ_1 , τ_2 und G sind in Tab. 3 aufgeführt. Es fällt auf, daß $\sum_1^4 u_i^2$ im Mittel um zwei Zehnerpotenzen kleiner ist als vorher und bis auf 2,4-Dimethylanilin unter der Summe der Meßfehlerquadrate liegt. Gl. (4) dürfte demnach in dem betrachteten Frequenzbereich die Meßergebnisse genügend gut beschreiben. Die einzelnen u_i -Werte bestätigen das, da sie keine einseitigen Abweichungen mehr erkennen lassen. In Abb. 1 ist auch die durch (4) gegebene Absorptionskurve eingezeichnet (ausgezogene Kurve) und angedeutet, wie sie sich aus den beiden Anteilen (DEBYE-Termen) zusammensetzt.

3. Diskussion

Zum Vergleich wurden aus den ermittelten τ_1 und τ_2 nach Gl. (3) die Beweglichkeiten des Moleküls D_m und der Gruppe D_g berechnet. Sie sind in Abb. 2 als Linien dargestellt, deren Länge den Beitrag des

durch das Molekül oder die Gruppe bestimmten DEBYE-Terms zur Absorptionskurve charakterisiert. Bei der Gruppenbeweglichkeit ist der betreffende Anteil G in % eingetragen.

Vergleicht man zunächst die D_m -Werte mit Chlorbenzol ($D_m = 5,2 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}$), so weichen davon diejenigen des etwas kleineren Anilinmoleküls, des *o*-Toluidin und auch des *o*-Chloranilins, die durch die Orthosubstitution dem Anilin sehr formähnlich sind, kaum ab. Bei *m*- und *p*-Toluidin und den entsprechenden Chlorderivaten ist deutlich eine Verkleinerung der Molekülbeweglichkeit zu erkennen, die durch die größere Ausdehnung in Richtung der starr mit dem Molekül verbundenen Dipolkomponente zusammenhängen dürfte. Bei den Xylidinen ist D_m weiter verkleinert. Auch hier fällt wieder auf, daß 2,6-Dimethylanilin das größte D_m besitzt. Eine weitere CH₃-Gruppe in *p*-Stellung (Mesidin) verringert die Beweglichkeit sofort um einen erheblichen Teil. Bis auf 2,4-Dimethylanilin, bei dem D_m etwas zu klein erscheint, spiegeln sich in den Molekülbeweglichkeiten die von DEBYE abgeleitete Proportionalität zwischen Volumen und Relaxationszeit und die PERRINSchen Beziehungen¹² für nicht kugelförmige Moleküle wider.

Die ermittelten Werte für die Gruppenbeweglichkeit D_g , die fast ausschließlich durch die Größe der zweiten Relaxationszeit bestimmt sind, können nur einen Richtwert darstellen, da dieser zweite Anteil der Relaxation, wie aus Abb. 1 ersichtlich, bisher fast nur durch eine Extrapolation zu erfassen ist. Besonders bei Molekülen mit kleinen G -Werten (Chloraniline) ist ihnen deshalb kaum Bedeutung beizumessen. Aus den Anilinen, bei denen G ca. 0,5 erreicht, ergibt sich eine Gruppenbeweglichkeit von

¹² F. PERRIN, J. Physique 5, 497 [1934].

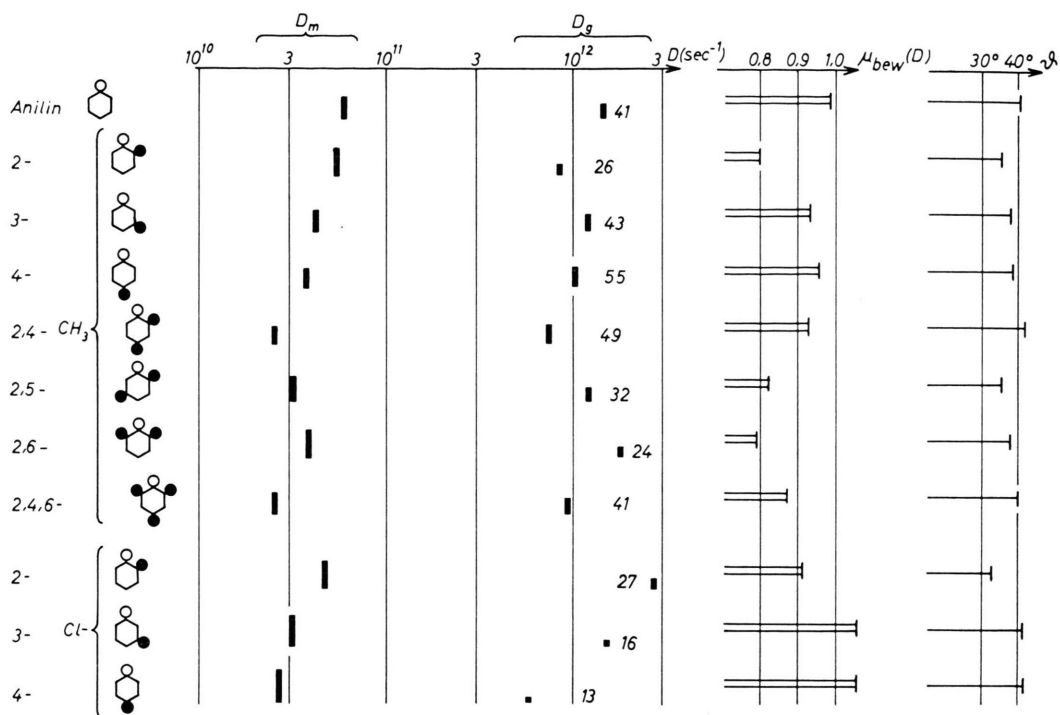


Abb. 2. Molekülbeweglichkeiten D_m und Gruppenbeweglichkeiten D_g sowie die Momentkomponente μ_{bew} und der Momentwinkel ϑ von Anilinen.

$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ (s. Anm. ¹³). Es ist keine Abhängigkeit von einem Molekülparameter oder der Stellung der Substituenten zu beobachten, so daß die Unterschiede auch als Folge der Meßfehler betrachtet werden könnten.

Nach der BUDÓschen Theorie sollte bei freier Beweglichkeit der NH₂-Gruppe

$$G = (\mu_{bew}/\mu)^2 \quad (5)$$

sein und somit eine Aussage über die Partialmomente im Molekül erlauben. μ_{bew} ist dabei die Komponente des Gesamtdipolmoments μ senkrecht zur CN-Bindung, die sich unabhängig vom Molekülrumpf orientieren kann. Die nach (5) mit dem Meßwert von μ zu berechnenden beweglichen Komponenten sind in Abb. 2 so eingezeichnet, daß ein unmittelbarer Vergleich zwischen den verschiedenen Anilinen möglich ist. Vom Mittelwert für μ_{bew} von 0,92 D weichen auch hier nur die Substanzen stärker ab, deren G-Wert klein ist und die daher eine größere Ungenauigkeit in der so gewonnenen Dipolkomponente besitzen. Auffällig ist aber, daß die sechs orthosubstituierten

Aniline die sechs niedrigsten Werte einnehmen, und davon die orthomethylierten (o-Toluidin, 2,6-Dimethylanilin) wieder die beiden kleinsten. Darin könnte sich eine geringe Beeinflussung der NH₂-Gruppe andeuten, die einen kleineren Anteil der beweglichen Dipolkomponente an der Orientierungspolarisation hervorruft.

Der G-Wert erlaubt nach

$$(1 - G) = (\mu_t/\mu)^2 \quad (6)$$

noch eine Aussage über die fest mit dem Molekülrumpf verbundene Dipolkomponente μ_t . Diese setzt sich vektoriell aus der Komponente des NH₂-Partialmoments, die parallel zur CN-Bindung liegt ($\mu_{||}$), und den durch die Substitution am Phenylring hinzukommenden CH₃- und Cl-Partialmomenten zusammen. In Abb. 3 ist das am m-Toluidin veranschaulicht. Nimmt man für die Cl- und CH₃-Momente die des Toluols (0,37 D) und Chlorbenzols (1,57 D) an, so läßt sich mit dem nach Gl. (6) ermittelten μ_t und den Winkelbeziehungen am Benzolring die Dipolkomponente $\mu_{||}$ berechnen. Da $\tan \vartheta = \mu_{bew}/\mu_{||}$ ist, ermittelt man daraus den Winkel ϑ , den das Moment der NH₂-Gruppe mit der CN-Bindungsachse bildet. Die so gewonnenen ϑ sind in der letzten

¹³ Genauere Messungen am Anilin haben die Ergebnisse gegenüber einer früheren Arbeit ⁶ etwas geändert.

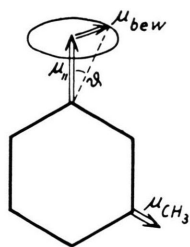


Abb. 3. Die Verteilung der Partialmomente bei *m*-Toluidin.

Spalte der Abb. 2 eingezeichnet. Man sieht, daß dieser Winkel bei fast allen Molekülen nur um 3° vom Mittelwert von 38° abweicht. Auch hier besitzen *o*-Chloranilin und *o*-Toluidin die kleinsten Werte. Wenn man statt der genannten Partialmomente von Cl- und CH_3 - um 10% abgeänderte Werte zur Rechnung benutzt, verändern sich bei den methylsubstituierten Molekülen die ϑ praktisch nicht und bei den Chloranilinen nur um maximal 4° . Diese Ermittlungen des Momentwinkels der NH_2 -Gruppe stimmen mit den früheren Abschätzungen von FISCHER³ ($\vartheta = 40^\circ$) recht gut überein.

Auch die aus μ_{bew} und $\mu_{||}$ ermittelbaren Momente der NH_2 -Gruppe zeigen, besonders bei den methylsubstituierten Anilinen, daß diese bei nicht orthosubstituierten Molekülen mit dem von Anilin ($1,54 D$) sehr gut

übereinstimmen, während sie sich mit zunehmender Zahl der Substituenten in 2- oder 6-Stellung verkleinern, um bei 2,6-Dimethylanilin nur noch $1,30 D$ zu betragen.

Aus dem Vorhergehenden ist zu entnehmen, daß der Einfluß der Substituenten auf die Beweglichkeit der NH_2 -Gruppe am Phenylring nur bei den orthosubstituierten Molekülen merklich, aber auch hier noch klein ist. Es deutet sich sogar die Möglichkeit an, daß dieser nur vorgetäuscht wird und die Abweichungen auf einer Änderung des NH_2 -Partialmoments durch induktive oder mesomere Beeinflussung beruhen. Bei *o*-Chloranilin kann nämlich ein gegenüber den anderen Chlorderivaten vergrößertes NH_2 -Moment errechnet werden. Absorptionsmessungen bei noch kürzeren Wellenlängen müßten letztlich entscheiden, ob das Relaxationsverhalten auch dort durch zwei DEBYE-Terme beschrieben werden kann, und müßten durch eine genauere Bestimmung der molekularen Parameter eine verfeinerte Diskussion ermöglichen.

Herrn Prof. Dr. G. KLAGES möchte ich für viele Diskussionen und die rege Anteilnahme ebenso danken wie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die durch ihre Unterstützung diese Arbeit erst ermöglichte.

Untersuchung der Elektronendichte beim linearen Pinch mit 8,7 mm-Wellen

VON HANS HERMANDSDORFER *

Aus dem Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. 15 a, 979—983 [1960]; eingegangen am 21. Juli 1960)

The plasma cylinder of a fast linear pinch was irradiated radially with a microwave beam (34.4 kMc , $\lambda_0 = 8.7 \text{ mm}$) and the phase modulation of the wave reflected by the plasma was observed. Though KERR cell pictures show a strong plasma contraction the plasma layer with electron densities about 10^{13} cm^{-3} (the initial deuterium pressure corresponded to a particle density of $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), responsible for the reflection of the used microwaves, is away less than a few millimeters from the inner wall of the discharge tube.

Die verwendete Pinch-Anordnung ist bei FÜNFER u. a.¹ näher beschrieben. Das Entladungsgefäß ist ein durch ebene Kupferelektroden abgeschlossener Glaszylinder von 50 cm Länge und 20 cm Durchmesser. Der Deuteriumdruck entspricht Teilchendichten von einigen 10^{15} cm^{-3} . Über diese Gasfüllung wird eine auf 35 kV aufgeladene Kondensatorbatterie von $30 \mu\text{f}$ entladen. Die Frequenz des Entladungskreises ist 10^5 Hz ; die maximale Stromstärke beträgt etwa $3 \cdot 10^5 \text{ A}$. Abb. 1

zeigt eine Stromkurve und zu verschiedenen Zeitpunkten (1, 2, 3) gemachte KERR-Zellenaufnahmen der Plasmasäule.

Bei dem hier beschriebenen Versuch wurde der Plasmazylinder durch ein Fenster im Stromrückleiter mit einem Mikrowellenstrahl radial bestrahlt. Die Welle dringt in das Plasma ein, dessen Elektronendichte vom Rand her ansteigt, und wird an der für die verwendete Frequenz von 34,4 GHz kritischen Schicht mit Elektro-

* Diplomarbeit, TH München, 1960.

¹ E. FÜNFER, H. HEROLD, G. LEHNER, H. TUCZEK u. C. ANDELINGER, Z. Naturforsch. 13 a, 524 [1958].