

magnetischen Schwankungen der Richtung des makroskopischen Magnetisierungsvektors durch ein äußeres Feld oder eine magnetische Anisotropie unterdrückt werden. Es bedarf danach wohl kaum des Hinweises, daß dieses Resultat qualitativ für jedes Flächengitter gilt, ja sogar auch für die lineare Kette. Im letzteren Fall ist lediglich die Abhängigkeit des magnetischen Momentes von der Länge der Kette bzw. die Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung einer unendlich langen Kette von der Stärke der Anisotropie wesentlich stärker als beim Flächengitter.

Zusammenfassung

1. Es wird gezeigt, daß man für das HEISENBERG'sche Modell und tiefe Temperaturen den Betrag des magnetischen Momentes im Feld null erhält, wenn man in der BLOCH'schen Formel den Summanden zur Spinwelle mit unendlich großer Wellenlänge streicht. Im Limes $T \rightarrow 0$ strebt bei positivem Austauschintegral der Betrag des magnetischen Momentes jedes endlichen Körpers gegen den größtmöglichen Wert.

2. Bei einem quadratischen Flächengitter würde

bei Abwesenheit eines Magnetfeldes und Fehlen jeder Anisotropie das magnetische Moment eines sehr großen Flächenstückes dividiert durch die Fläche sehr klein gegen den Höchstwert dieser Größe sein. Das ergibt sich aber nur deshalb, weil die Magnetisierungsrichtungen von verschiedenen, aber durchaus makroskopischen Flächenstücken gegeneinander schwanken. Für ein Stück mit einer Fläche der Größenordnung 1 cm^2 erhält man bei tiefen Temperaturen einen von Null verschiedenen Mittelwert des Betrages des Magnetisierungsvektors, welcher nur schwach von der Größe der Probe abhängt.

3. Ein Flächengitter mit einer magnetischen Anisotropie zeigt für das HEISENBERG'sche Modell einen normalen Ferromagnetismus, bei dem die Sättigungsmagnetisierung allerdings außer von der Temperatur und dem Austauschintegral noch logarithmisch von dem Verhältnis der Anisotropieenergie zum Austauschintegral abhängt. Für das quadratische Flächengitter werden die ersten Glieder der Reihenentwicklung für die spontane Magnetisierung nach steigenden Potenzen der Temperatur berechnet.

Herrn Dr. GUTZWILLER und Herrn Dr. THOMAS habe ich für zahlreiche anregende Diskussionen sehr zu danken.

Mikrowellenabsorption und innere Beweglichkeit von Methyläthern in verdünnter Lösung*

Von G. KLAGES und A. ZENTEK

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Mainz
(Z. Naturforsch. 16 a, 1016—1021 [1961]; eingegangen am 7. Juli 1961)

In Erweiterung früherer Messungen bei m-Wellen wurde die Absorption einiger aromatischer Methoxy-Verbindungen in verdünnter Benzollösung im Mikrowellengebiet bestimmt, um aus der Form der Absorptionskurve jetzt Aussagen über das Relaxationsspektrum zu gewinnen. Dem BUDÓ'schen Modell einer frei drehbaren Gruppe folgend, wird als erste Näherung die Analyse mit zwei DEBYE-Termen versucht. Danach sind Methoxynaphthaline völlig, Dianisyle nahezu starr, während die Dispersionsstufe mit der kurzen Relaxationszeit, die der Gruppenbeweglichkeit zugeordnet wird, bei den übrigen Verbindungen nur 10 bis 30% der gesamten Dispersion ausmacht und lediglich bei Veratrol 76% erreicht.

In der letzten Zeit ist verschiedentlich¹⁻⁴ darauf hingewiesen worden, daß neben der Lage der Absorptionskurve über der Frequenzskala mehr noch ihre Form herangezogen werden sollte, um die dielektrischen Eigenschaften einer polaren Molekel in verdünnter Lösung zu charakterisieren. Man ge-

winnt so erste Aufschlüsse über die Struktur des Spektrums der Relaxationszeiten und kann z. B. entscheiden, ob die molekularen Dipole sich mit einer einzigen Relaxationszeit im Felde orientieren oder nicht. Speziell läßt sich damit ein Beitrag zur Frage der Drehbarkeit einer polaren Gruppe innerhalb

* Siehe auch Phys. Verhandl. 11, 157 [1960].

¹ G. KLAGES, F. HUFNAGEL u. H. KRAMER, Arch. Sci. 12, (fasc. spéc.) 14 [1959].

² H. KRAMER, Z. Naturforsch. 15 a, 66 [1960].

³ F. HUFNAGEL, Z. Naturforsch. 15 a, 723 [1960].

⁴ G. KLAGES u. R. LANGPAPE, Z. Naturforsch. 15 a, 964 [1960].



eines Moleküles leisten. Mit den uns zur Verfügung stehenden Meßapparaturen für verdünnte Lösungen zwischen 0,7 und 10 cm Wellenlänge^{5,6} haben wir jetzt eine Reihe von Substanzen untersucht, die einen vergleichenden Überblick über das rotatorische Verhalten der OCH₃-Gruppe gestatten.

Schon aus Absorptionsmessungen bei m-Wellen, d. h. am langwelligen Ausläufer der Absorption, ist früher auf die Eigenbeweglichkeit dieser Gruppe geschlossen worden^{7,8}. Die Diskussion der Ergebnisse an Molekeln mit unterschiedlichem Volumen⁹ führte damals bereits darauf, daß das Budósche Modell¹⁰ der sogenannten „freien“ Drehbarkeit, nach dem sich die Komponente des Gruppenmoments senkrecht zur inneren Drehachse insgesamt mit einer kürzeren Relaxationszeit einstellen sollte als die molekülfeste Komponente, hier nicht anwendbar ist. Daran wurde die Vermutung geknüpft, daß die Gruppe in einigen Winkellagen „festgeklemt“ ist über Zeiten, die groß gegen die Relaxationszeit bei Drehung des Gesamtmoleküls sind. Wie bei anderen polaren Molekülgruppen^{2,4}, bedürfen auch hier diese vorläufigen Ergebnisse der Sicherung und eventuellen Erweiterung durch Messungen im Dispersionsgebiet selbst. Inzwischen sind von SMYTH und Mitarbeitern^{11,12} entsprechende reine Dipolflüssigkeiten bei Mikrowellen untersucht und die gefundenen Relaxationszeiten mit denen von Flüssigkeiten verglichen, die sich aus starren Molekeln ähnlicher Größe und Form zusammensetzen. Wenn man den Viskositätsunterschied berücksichtigt, kann auch so über das Vorhandensein einer inneren Dipolbeweglichkeit entschieden werden, das die Autoren für einige Substanzen sicherstellen.

A. Meßergebnisse und ihre Auswertung

Unsere jetzigen Meßergebnisse für Benzollösungen bei 20 °C sind in Tab. 1 zusammengestellt. Sie sind in der früher eingehend geschilderten Weise ausgewertet^{2,3}, indem der Verlauf der Absorptionskurve durch Superposition von zwei DEBYE-Kurven angenähert, also eine Beziehung der Form

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

	$\Delta \epsilon_S - \Delta n_D^2$	x	$\frac{\epsilon''}{x}$ bei $\lambda =$				μ
			0,70 cm	1,40 cm	3,06 cm	10,35 cm	(D)
Anisol	2,23	0,69 ₁	0,92 ₀	0,80 ₉	0,32 ₄	1,25	
3-Methylanisol	2,18	0,59 ₄	0,87 ₇	0,93 ₄	0,41 ₆	1,24	
Veratrol	2,41	0,73 ₈	0,56 ₇	0,43 ₀	0,17 ₀	1,30	
Resorcin- dimethyläther	3,64	0,83 ₇	1,28	1,58	0,79 ₃	1,60	
Hydrochinon- dimethyläther	4,03 ₅	1,24	1,70	1,36	0,52 ₈	1,68	
1, 2, 3-Trimethoxy- benzol	7,33	1,43	1,87	—	1,84	2,26	
2, 4, 6-Trimethyl- anisol	2,27	0,40 ₀	0,54 ₀	—	0,55 ₂	1,26	
3,3'-Dianisyl	4,26	0,60 ₃	1,05	1,74	1,53	1,73	
4,4'-Dianisyl	4,01	0,90 ₃	1,45	1,93	1,06	1,68	
1-Methoxy- naphthalin	2,14	0,33 ₁	0,59 ₇	0,96 ₅	0,84 ₀	1,22	
2-Methoxy- naphthalin	1,77	0,35 ₆	0,65 ₇	0,88 ₄	0,55 ₂	1,11	

Tab. 1. Absorption ϵ'' in verdünnter Benzollösung 20 °C. x Molenbruch; ϵ_S statische DK; n_D Brechungsindex bei der Na D-Linie; Δ bezeichnet die Differenz zwischen Lösung und Lösungsmittel. μ Dipolmoment aus verdünnter Benzollösung.
* $\lambda = 1,60$ cm.

zugrunde gelegt wird. Dabei ist wieder der DK-Sprung, d. i. der Unterschied zwischen statischer und Hochfrequenz-DK oberhalb der anomalen Dispersion, durch $\Delta\epsilon_S - \Delta n_D^2$ approximiert, wie es bei der Dipolmomentbestimmung nach der sogenannten optischen Methode gebräuchlich ist.

Die Ergebnisse dieser Auswertung findet man in Tab. 2. Darin ist außerdem die sogenannte Langwellen-Relaxationszeit τ_L

$$\tau_L = (1 - G) \tau_1 + G \tau_2 \quad (2)$$

aufgeführt, die den Schwerpunkt des Relaxationspektrums bezeichnet und z. B. am langwelligen Absorptionsausläufer aus ϵ'' und dem Dipolmoment nach den DEBYESchen Gleichungen sich als Relaxationszeit ergibt. τ_L ist mit Literaturdaten vergleichbar, bei denen man den Verlauf der Absorption durch nur eine DEBYE-Kurve grob angenähert hat. Diese Möglichkeit wurde auch für unsere Meßwerte aus Tab. 1 mit Hilfe einer der bekannten Geraden-Darstellungen¹³ der DEBYESchen Gleichungen über-

⁵ H. KRAMER, Z. Phys. **157**, 134 [1959].

⁶ F. HUFNAGEL u. G. KLAGES, Z. angew. Phys. **12**, 202 [1960].

⁷ H. HASE, Z. Naturforsch. **8a**, 695 [1953].

⁸ E. FISCHER, Z. Naturforsch. **9a**, 909 [1954]; Comm. Fac. Sci., Ankara A **6**, 193 [1954].

⁹ G. KLAGES, Z. Naturforsch. **9a**, 366 [1954].

¹⁰ A. BUDÓ, Phys. Z. **39**, 706 [1938].

¹¹ D. M. ROBERTI u. C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2106 [1960].

¹² W. E. VAUGHAN u. C. P. SMYTH, J. Phys. Chem. **65**, 99 [1961].

	τ_1 (psec)	τ_2 (psec)	G	τ_L (psec)	v %
Anisol	9,6	(0,8)	0,19	7,0	15
3-Methylanisol	12,4	(1,0)	0,12	10,9	10
Veratrol	12,8	1,3	0,76	4,1	18
Resorcin- dimethyläther	14,7	(0,6)	0,14	12,7	14
Hydrochinon- dimethyläther	8,8	(0,4)	0,17	7,3	15
1, 2, 3-Trimethoxy- benzol	22,7	1,1	0,29	16,4	29
2, 4, 6-Trimethyl- anisol	22,7	0,8	0,31	15,9	30
3,3'-Dianisyl	26,5	(0,8)	0,08	24,3	8
4,4'-Dianisyl	16,9	(2,4)	0,05	15,9	4
1-Methoxy- naphthalin	24,4	—	< 0,02	24,4	0
2-Methoxy- naphthalin	18,8	—	< 0,02	18,0	0

Tab. 2. Darstellung der Absorptionskurve durch ein Spektrum mit zwei Relaxationszeiten (1). Das Gewicht G gehört zu τ_1 . τ_L Langwellenrelaxationszeit (2). v Erniedrigung des Absorptionsmaximums gegenüber einer DEBYE-Kurve.

prüft. Innerhalb der Fehlergrenzen ist das nur bei Resorcin- und Hydrochinondimethyläther möglich, also dann, wenn τ_2 aus der Analyse sehr klein wird, und selbstverständlich bei den Substanzen, für die G kleiner als etwa 0,08 ist.

Im Gegensatz zu den Aminen^{2, 14} sind die Verflachungen v der Absorptionskurven (Tab. 2) gegenüber einer DEBYE-Kurve mit dem Maximalwert 0,5 von η'' nicht sehr groß. Abb. 1 bringt dazu als

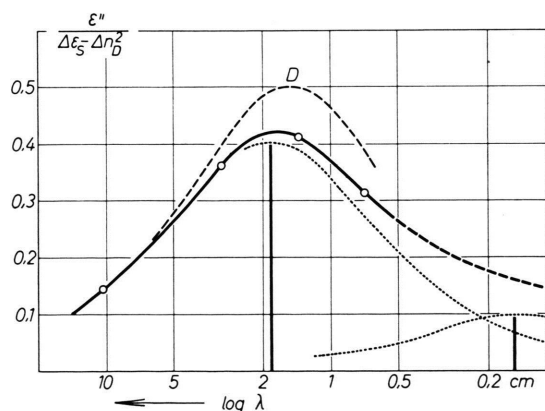


Abb. 1. Anisol in Benzollösung 20 °C. Absorptionskurve und ihre Zusammensetzung aus zwei DEBYE-Kurven. D DEBYE-Kurve mit Langwellenrelaxationszeit τ_L .

Veranschaulichung die Meßwerte von Anisol und die gefundenen beiden DEBYE-Kurven, die überlagert den Absorptionsverlauf darstellen. Danach lassen die Messungen das Maximum der Absorption nach Lage und Höhe quantitativ gut erkennen. So können bei der rechnerischen Analyse die Werte von τ_1 und G eine Genauigkeit von einigen Prozent beanspruchen, während sich auf diese Weise für τ_2 — von einigen gleich zu besprechenden Ausnahmen abgesehen — nur ungefähre Richtwerte ergeben, deren Diskussion sich daher erübrigt.

B. Diskussion

Beim *Anisol* ist das Maximum um 15% niedriger als bei einer DEBYE-Kurve, so daß damit mehrere Relaxationszeiten sichergestellt sind. τ_1 stimmt gut mit Relaxationszeiten von entsprechenden starren Molekülen (Chlorbenzol 9,6 *) überein, bzw. ist mit dem τ_1 -Wert von Anilin (8,8) im Einklang, den KRAMER¹⁴ für die Drehung des ganzen Moleküls aus den Messungen abgeleitet hat. Für das Gewicht G der kleineren Relaxationszeit würde man nach dem BUDÓschen Modell¹⁰ einen Wert von 0,82 erwarten, wenn man einen Momentwinkel von 65° annimmt. Dabei wirken sich Änderungen dieses Winkels auf 75°, wie in der Literatur zu finden⁸, nur geringfügig aus. Demgegenüber ergibt sich für G experimentell 0,19, so daß jetzt auch die Kurvenform bestätigt, was die früheren Absorptionsmessungen aus der Langwellenrelaxationszeit vermuten ließen, daß nämlich die OCH₃-Gruppe ihre Momentkomponente senkrecht zur inneren Drehachse im Mittel nicht vollständig mit einer kleinen Relaxationszeit orientieren kann, sondern, wie wir jetzt sehen, nur zu einem sehr kleinen Teil. In der reinen Flüssigkeit gelangen VAUGHAN und SMYTH¹² mit derselben Auswertungsmethode zu $\tau_1 = 13,3$, $\tau_2 = 3,7$ und $G = 0,20$ bei 20 °C. Die beiden Werte für G sind in sehr guter Übereinstimmung. Setzt man τ_1 der Viskosität proportional und rechnet von der reinen Flüssigkeit auf Benzollösung um, so kommt man auf 7,4, während unsere Meßwerte 9,6 ergeben. $\tau_L = 7,9$ stimmt mit den Meßergebnissen von FISCHER⁸ bei längeren Wellen und auch von MAIER¹⁵ im Mikrowellenbereich (7,0) gut überein. Allerdings sollte man letzteren sinnvoller mit $\tau_1 = 9,6$ vergleichen. — 3-Methylanisol verhält sich ähnlich wie Anisol. τ_1 ist mit 12,4

¹³ D. H. WHIFFEN, Trans. Faraday Soc. **46**, 130 [1950].

¹⁴ H. KRAMER, Z. Naturforsch. **15 a**, 974 [1960].

* Alle Relaxationszeiten sind in 10⁻¹² sec (psec) angegeben.

¹⁵ W. MAIER, Arch. Sci. **12**, (fasc. spéc.) 20 [1959].

größer; für 3-Methylanilin vergleichsweise wurde 11,7¹⁴ gefunden, so daß diese Verlängerung von τ_1 mit der Volumenvergrößerung zusammenhängen dürfte.

Die drei Dimethoxybenzole verhalten sich unterschiedlich. Die *o*-Verbindung (*Veratrol*) hat, anders wie beim Anisol, das größere Gewicht auf der kürzeren Relaxationszeit τ_2 , was sofort aus der nach langen Wellen allmählich abfallenden Absorptionskurve (Abb. 2) zu erkennen ist. Mit dem hier für

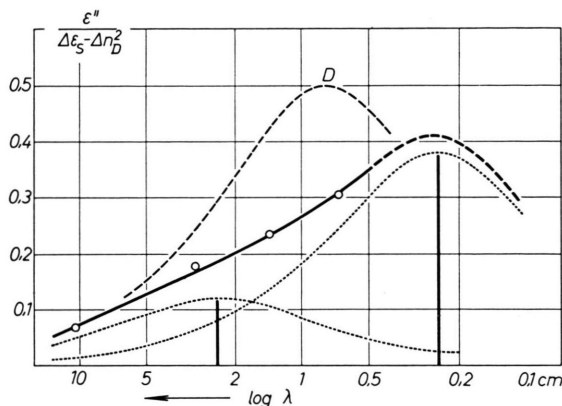


Abb. 2. Veratrol (*o*-Dimethoxybenzol) in Benzollösung 20 °C. Absorptionskurve und ihre Zusammensetzung aus zwei DEBYE-Kurven. D DEBYE-Kurve mit Langwellenrelaxationszeit τ_L .

die verdünnte Lösung gefundenen $G=0,76$ stimmt der Wert 0,75, den VAUGHAN und SMYTH¹² für die reine Flüssigkeit angeben, überraschend gut überein. Die beiden Relaxationszeiten dieser Autoren bei 25 °C (53,1 und 3,7) würden unter formaler Berücksichtigung des Viskositätsverhältnisses zwischen reiner Flüssigkeit und Benzollösung von 0,184 auf etwas kürzere Vergleichszeiten für die Lösung (9,8 und 0,68) führen, als wir sie mit 12,8 und 1,3 finden. Das Verhältnis der beiden τ_1 -Werte ist aber dasselbe, wie oben beim Anisol gefunden. Da τ_2 im molekularen Bilde der Eigendrehung der Gruppen zugeordnet ist, läßt sich andererseits für diese Relaxationszeit ein hydrodynamisches Modell mit der daraus folgenden linearen Abhängigkeit der Relaxationszeit von η kaum anwenden. Es ist also physikalisch begründet, daß in Wirklichkeit τ_2 schwächer von der Viskosität abhängt. — Die Absorptionskurve von *Resorcindimethyläther* hat wieder denselben charakteristischen Verlauf wie beim Anisol mit dem Gewicht 0,14 für die kürzere Relaxationszeit.

Aus der reinen Flüssigkeit von 60 °C gewinnen VAUGHAN und SMYTH¹² 0,20. $\tau_1=14,7$ ist etwas größer als beim Veratrol und 3-Methylanisol, ein weiterer Vergleichswert wäre die Relaxationszeit von 3-Chloranilin 15,7¹⁴. — Beim *Hydrochinondimethyläther* bleibt bei unserer Analyse der Meßwerte das Gewicht von τ_2 in derselben Größenordnung wie beim Anisol. Auffällig ist die im Verhältnis zu den beiden anderen Dimethoxybenzolen kurze Relaxationszeit τ_1 . Vergleichsmoleküle ähnlicher Form und Größe, wie 4-Chloranilin und 4-Methylanilin¹⁴, haben τ_1 -Werte von 18,8 bzw. 13,3. Dabei darf man aber nicht übersehen, daß bei diesen das molekülfeste Dipolmoment in Richtung der langen Molekülachse liegt, während es beim Hydrochinondimethyläther aus Symmetriegründen senkrecht dazu orientiert sein wird, — bei völlig freier Drehbarkeit der Gruppen würde gar kein molekülfestes Moment übrig bleiben. Nach PERRIN¹⁶ hat aber eine Molekel mit dem Dipol senkrecht zu ihrer größten Ausdehnung eine kürzere Relaxationszeit als eine gleichgeformte, bei der er in der langen Achse liegt. Den Faktor schätzt man hier aus den Molekülabmessungen und mit Hilfe der Tabelle von BUDÓ, FISCHER und MIYAMOTO¹⁷ zu 0,67 ab. Aus dem gemessenen $\tau_1=8,8$ würde sich damit für den Dipol in der großen Molekülachse ein Erwartungswert von 13,1 ergeben, der durchaus mit den Relaxationszeiten der oben herangezogenen Vergleichsmoleküle verträglich ist. Aus diesem Grunde halten wir es für wahrscheinlich, daß auch hier τ_1 der Rotation des Moleküls als ganzem zugeordnet ist. ROBERTI und SMYTH haben diese Substanz auch in verdünnter Lösung gemessen und geben $\tau=9,7$ bei 20 °C an, was mit unseren Ergebnissen hinreichend übereinstimmt und sogar noch näher an die anderen Dimethoxybenzole herankommt. In der reinen Flüssigkeit finden VAUGHAN und SMYTH eine einzige Relaxationszeit 8,3 bei 60 °C und nehmen an, daß sie in Anbetracht der hohen Viskosität der Flüssigkeit (2,75 cP) als τ_2 von der Eigenbeweglichkeit der Gruppen herrührt. Wir betrachten die Ergebnisse aus verdünnter Lösung und reiner Flüssigkeit zusammen: Dann folgt einerseits aus der verdünnten Lösung ein dielektrisches Verhalten wie bei den anderen bisher besprochenen Methoxyverbindungen — außer Veratrol — mit zwei Relaxationszeiten; der Wert von τ_1 ließe aber in der reinen Flüssigkeit eine Relaxationszeit

¹⁶ F. PERRIN, J. Phys. Radium 5, 497 [1934].

¹⁷ A. BUDÓ, E. FISCHER u. S. MIYAMOTO, Phys. Z. 40, 337 [1939].

von 40 und nicht 8,3 erwarten, wenn sie linear mit der Viskosität ansteigen würde, was zwar nicht exakt gültig sein wird, aber beim Veratrol und Anisol doch wenigstens annähernd erfüllt ist. Andererseits fällt zwar die beobachtete Relaxationszeit der reinen Flüssigkeit bzw. die reduzierte Größe $\tau/\eta = 3$, erheblich aus dem Rahmen der Werte τ_1/η der übrigen Substanzen (in der Größenordnung 12–16); ihr Absolutwert 8,3 ist aber immer noch mehr als doppelt so hoch wie die τ_2 -Werte der anderen reinen Flüssigkeiten. Die gemessene Relaxationszeit 8,8 in der verdünnten Lösung ist sogar etwa 7-mal so lang wie die Relaxationszeit τ_2 von Veratrol, so daß von einer einheitlichen Beweglichkeit der Gruppe, wie sie sich sonst wenigstens roh andeutet, keine Rede sein könnte. So möchten wir eher vermuten, daß in der reinen Flüssigkeit kurz oberhalb des Schmelzpunktes (56 °C) Viskosität und Relaxationszeit in einem anderen Verhältnis zueinander stehen wie bei den übrigen weniger symmetrischen Molekülen in dem Sinne einer erleichterten Rotation der Moleküle um die lange Achse.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß beim Veratrol mit den beiden unmittelbar benachbarten Gruppen die kleinere Relaxationszeit einen viel größeren Anteil an der Momentorientierung nimmt als bei einer Gruppe allein, schien es interessant, das entsprechende Molekül mit drei benachbarten Gruppen zu untersuchen. *Trimethoxybenzol* hat zwar ein deutlich höheres G als Anisol, jedoch ist der bewegliche Momentanteil bei weitem nicht so groß wie für Veratrol. — Schon früher hatte MAIER¹⁵ am 2,4,6-Trichloranisol, bei dem also der OCH_3 -Gruppe zwei Chloratome unmittelbar benachbart sind, eine sehr merkbliche Herabsetzung der Relaxationszeit gegenüber der eines ähnlichen starren Moleküls beobachtet. Die entsprechende Methylverbindung *Trimethylanisol* verhält sich ähnlich wie Trimethoxybenzol, indem sich über 30% des Momentquadrats mit der kleinen Relaxationszeit orientieren kann, mehr als beim Anisol. Die Substitution in den beiden *o*-Stellungen behindert also keineswegs die Gruppe in ihrer Eigenbeweglichkeit, sondern erhöht die im Mittel bewegliche Momentkomponente.

An den beiden untersuchten *Anisyl*en zeigt sich nur sehr geringe Beweglichkeit. Bemerkenswert ist, daß τ_1 bei der *p*-Verbindung wieder kürzer als bei der *m*-Verbindung ist, weil sich sofort eine Parallele

zu *p*- und *m*-Dimethoxybenzol aufdrängt, bei denen das Verhältnis der beiden Relaxationszeiten nur noch etwas größer ist. Wie stark hier bei Biphenylen die Relaxationszeit τ_1 von der Substitutionsstelle der polaren Gruppe beeinflusst wird, haben letztlich wieder Untersuchungen von KRAMER^{2,14} gezeigt, der für 2-Aminobiphenyl 21,4, 4-Aminobiphenyl 40,8, dagegen für *m*-Tolidin 14,6 fand. Die ersten diesbezüglichen Messungen an verschiedenen substituierten Chlorbiphenylen stammen von FISCHER¹⁸; jetzige Mikrowellenmessungen ergeben für 2,2'-Dichlorbiphenyl 33,5 und für 3,3'-Dichlorbiphenyl 30,6. 4,4'-Dianisyl ist mit *m*-Tolidin vergleichbar, da in beiden Molekeln das Moment senkrecht zur langen Achse liegt, und τ_1 stimmt auch ziemlich gut bei ihnen überein. Beim 3,3'-Dianisyl ist τ_1 mit dem Wert der entsprechenden Dichlorverbindung im Einklang. Im ganzen kann man daher sagen, daß der Unterschied in τ_1 (16,9 und 26,5) nichts mit einer Eigenbeweglichkeit der Methoxygruppen zu tun hat. Wir möchten hierin noch eine weitere Stütze für unsere Schlußweise bei den Dimethoxybenzolen sehen.

Die Absorption der *Methoxynaphthaline* folgt innerhalb der Meßgenauigkeit DEBYE-Kurven, so daß beide Molekeln als starr anzusehen sind. Die 1-Verbindung hat ein τ_1 von 24,4, während die Relaxationszeit von 2-Methoxynaphthalin mit 18,0 kleiner ist. BERGMANN¹⁹ beobachtete schon früher den gleichen Gang (24,6 gegen 15,4), in hinreichender Übereinstimmung mit unseren jetzigen Werten. Zum Vergleich haben wir die beiden entsprechenden Bromverbindungen neu gemessen, was auch auf DEBYE-Kurven für die Absorption führte; die Relaxationszeiten haben aber die umgekehrte Reihenfolge, nämlich 18,6 für 1-Bromnaphthalin und 31,0 für 2-Bromnaphthalin bei 20 °C. Analog fand KRAMER² $\tau_1 = 15,3$ bei 1-Naphthylamin und 22 bei 2-Naphthylamin. Die Differenzen in den Relaxationszeiten der starren Vergleichsmoleküle bzw. der molekülfesten Dipolkomponenten können nur aus der unterschiedlichen Form und Dipollage heraus verstanden werden. Quantitativ kann man das mit den Formeln von PERRIN¹⁶ leider nur sehr roh nachprüfen, da sich die Molekeln nicht gut als Ellipsoide annähern lassen. Man kommt auf einen Richtwert von 0,85 als Relaxationszeit-Verhältnis bei den Bromiden, wohingegen 0,60 gemessen ist. Da das Moment der Methoxygruppe verwinkelt ist, liegt beim

¹⁸ E. FISCHER, Phys. Z. **40**, 645 [1939].

¹⁹ K. BERGMANN, Dissertation, Freiburg (Br.); s. auch Anm.¹¹.

1-Methoxynaphthalin das Moment dann in Richtung der größten Molekülausdehnung, wenn die CH_3 -Gruppe sich mit ihrem Schwerpunkt in der Ringebene befindet. Davon ist aus sterischen Gründen nur eine Lage möglich. 2-Methoxynaphthalin dagegen besitzt in diesen Gruppenstellungen nur eine sehr kleine Momentkomponente in der großen Molekülachse. Die Momentrichtung ist also bei den Methoxy-Verbindungen gerade um etwa 90° gegen die bei den Bromnaphthalinen verschoben. Die Abschätzung nach PERRIN führt hier auf ein τ_1 -Verhältnis zwischen 1- und 2-Verbindung von 1,3, während 1,35 beobachtet ist. Wenn die Gruppe senkrecht zur Ringebene stehen würde, liefert die PERRINSche Theorie keinen Unterschied in den Relaxationszeiten.

ROBERTI und SMYTH¹² schließen aus Messungen an der reinen Flüssigkeit auf eine große innere Beweglichkeit des 2-Methoxynaphthalin, was wir in der verdünnten Lösung nicht bestätigen können. Wegen ihres hohen Schmelzpunktes (75°C) ist die reine Flüssigkeit bei 80°C gemessen, so daß vielleicht eine Parallele zum Verhalten des Hydrochinon-dimethyläthers zu ziehen ist.

Da die unterschiedlichen Relaxationszeiten der beiden Methoxynaphthaline dadurch eine Erklärung finden könnten, daß die OCH_3 -Gruppe sich hauptsächlich mit ihrem Schwerpunkt in der Ringebene

aufhält, liegt es nahe, in dieser Einstellung eine Besonderheit zu vermuten. Dazu kommt die an den beiden Molekülen beobachtete Unbeweglichkeit der Gruppe, die ebenfalls durch eine fixierte Lage gegeben wäre. Die ebene Anordnung Ring – O – C ist nun gerade dadurch bevorzugt, daß sich in ihr am günstigsten als mesomerer Grenzzustand eine Doppelbindung zwischen dem Ring und dem Sauerstoffatom ausbilden kann, indem ein Elektronenpaar vom Sauerstoff in die Bindung wandert. Eine derartige Elektronenverteilung ist wiederum mit der Starrheit des Moleküls über Zeiten, die länger als die gemessene Relaxationszeit der Größenordnung 10^{-11} sec sind, im Einklang. Dieses Bild kann man versuchsweise auf die anderen Molekeln übertragen, indem man postuliert, daß die Gruppe dann beweglich ist, wenn sie sich nicht in der Ringebene befindet. Dafür würde sprechen, daß Gruppen in o-Stellung sowohl beim Veratrol als auch beim Trimethylanisol, die ein Einschwingen in die Ringebene – mindestens einseitig – sterisch behindern, zu einer Erhöhung des sich schnell orientierenden Momentanteils führen.

An den Messungen beteiligten sich Frau F. HANNA, Frau U. ARNEMANN und Herr P. KNOBLOCH, wofür ihnen auch hier vielmals gedankt sei. Ebenso schulden wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft unseren besten Dank, da sie durch Sachbeihilfen die Arbeiten unterstützte.

Zustandsfunktionen für die Atome Lithium bis Neon

Von B. KOCKEL

Aus der Forschungsgruppe Theoretische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
und dem Institut für Theoretische Physik der Universität Gießen
(Z. Naturforsch. **16 a**, 1021–1026 [1961]; eingegangen am 15. Juli 1961)

Für die Atome Li bis Ne und die positiven Ionen Li^+ bis Ne^+ werden Zustandsfunktionen vom SLATER-Typ angegeben, die nur zwei durch Variation bestimmte Konstanten enthalten, je eine für die K- und L-Schale. Zustandsfunktionen für negative Ionen werden diskutiert.

1. Zustandsfunktionen für die neutralen Atome Lithium bis Neon

Für die Atome Lithium bis Neon und alle ihre positiven Ionen haben MORSE, YOUNG und HAURWITZ¹ sowie DUNCANSON und COULSON² und TUBIS³ Zustandsfunktionen für die tiefsten Zustände mit Hilfe

des Ansatzes I der Tab. 1 (s. u.) bestimmt. Für Molekülberechnungen ist es von Vorteil, wenn man noch einfachere, also weniger als die vier Konstanten k , $k\alpha$, $k\beta$, $k\gamma$ des Ansatzes I enthaltende Funktionen verwendet. Eine solche Vereinfachung ist zunächst möglich, wenn man die Konstante $k\alpha$ einspart. So entsteht der Ansatz II. Er unterscheidet sich vom

¹ P. M. MORSE, L. A. YOUNG u. E. S. HAURWITZ, Phys. Rev. **48**, 948 [1935].

² W. E. DUNCANSON u. C. A. COULSON, Proc. Roy. Soc., Edinburgh **62**, 37 [1942].

³ A. TUBIS, Phys. Rev. **102**, 1049 [1956].