

Zum Schluß mag vielleicht noch eine grundsätzliche Bemerkung zum Auflösungsvermögen aller dieser Schwachfeldspektren im Unterschied zu den üblichen Elektronenresonanzspektren am Platze sein. Man darf sich bei einem Vergleich nicht dadurch täuschen lassen, daß im Mikrowellengebiet gewöhnlich die Ableitungen registriert, hier aber die Absorptionslinien selbst ausgemessen werden. Durch die häufigen Nulldurchgänge erscheinen die den Abb. 4, 6 und 7 entsprechenden Ableitungsspektren

¹⁹ K. H. HAUSER, C. R. du 11. Colloque Ampère (Bulletin Ampère 11, Num. spécial), 420 [1962].

leicht besser aufgelöst als es tatsächlich der Fall ist. Andererseits besteht natürlich schon aus Empfindlichkeitserwägungen keinerlei Chance, mit Schwachfeldmethoden an die in den letzten Jahren besonders von HAUSER¹⁹ entwickelte hochauflösende Elektronenresonanzspektroskopie heranzureichen.

Den Herren Dozent Dr. NUMAN ZENGİN und GÖKÇE BİNGÖL von der Universität Ankara verdanke ich die während eines Gastaufenthaltes in Mainz erfolgte Ausmessung des Spektrums von Abb. 4. Zu besonderem Dank verpflichtet bin ich den Herren Professoren Dr. L. HORNER und Dr. R. C. SCHULZ vom Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz für die Bereitstellung der chemischen Präparate.

Die Millimeterwellenabsorption von verdünnten Lösungen einiger polarer Moleküle mit mehreren Relaxationszeiten

Von MANFRED STOCKHAUSEN

Physikalisches Institut der Universität Mainz

(Z. Naturforschg. 19 a, 1317—1323 [1964]; eingegangen am 14. Juli 1964)

Mit einem Oberwellenspektrometer wird die dielektrische Absorption verschiedener Substanzen in verdünnter benzolischer Lösung bei meist zwei Wellenlängen bis herab zu 2,6 mm gemessen. Die aus der Analyse der Absorptionskurve gewonnenen Rückschlüsse auf innermolekulare Beweglichkeiten sind mit früheren Ergebnissen, denen nur Messungen mit längeren Mikrowellen zugrunde lagen, teils qualitativ im Einklang, teils wird eine modifizierte Interpretation vorgeschlagen.

Aus der Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Absorption polarer Moleküle lassen sich Rückschlüsse auf den Mechanismus der Dipolorientierung und damit in vielen Fällen auf die Molekülstruktur und innermolekulare Beweglichkeit ziehen¹. Die Absorptionskurve, die sich additiv aus den Beiträgen verschiedener Relaxationsmechanismen zusammensetzt, muß dazu in die einzelnen Absorptionsanteile aufgelöst werden, was um so besser gelingt, je größer der meßtechnisch zugängliche Frequenzbereich ist. Bei einer ganzen Reihe von Molekülen erstreckt sich aber das Absorptionsgebiet (in verdünnter Lösung) bis in den Submillimeterbereich und ist zur Zeit noch nicht voll erschlossen. Man ist somit darauf angewiesen, mit Hilfe allgemeiner Gesetze der Relaxations-Absorption aus Messungen in seinem langwelligen Teil auf die Absorption im kurzweligen Teil zu extrapolieren, die aber dadurch nur summarisch erfaßt und nicht in etwa vorhandene Anteile verschiedener Relaxationszeit zerlegt werden kann².

¹ z. B. A. BUDÓ, Phys. Z. 39, 706 [1938]; J. Chem. Phys. 17, 686 [1949]. — G. KLAGES, Z. Phys. 136, 480 [1953].

Das hier beschriebene Oberwellenspektrometer dehnt nun den Meßbereich zunächst bis in das untere Millimetergebiet aus, um — im Vergleich mit den bislang das Zentimetergebiet umfassenden Messungen — zu einer detaillierteren Kenntnis des Relaxationsverhaltens von Molekülen mit beweglichen polaren Gruppen wie auch solchen mit extrem kurzen Relaxationszeiten beizutragen.

Oberwellenspektrometer

Für Untersuchungen an schwach dämpfenden flüssigen Dielektrika können Millimeterwellen durch Frequenzvervielfachung erzeugt werden. Die so erzielbaren, relativ geringen Leistungen genügen für diesen Zweck, und es ist zudem möglich, mit einer Apparatur bei verschiedenen Frequenzen des harmonischen Spektrums zu messen und so die Absorptionskurve, die sich ja über einen sehr weiten Frequenzbereich erstreckt, durch mehrere Punkte zu be-

² Zum Methodischen s. a. H. KRAMER, Z. Naturforschg. 15 a, 66 [1960]. — F. HUFNAGEL, ibid. 15 a, 723 [1960].



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 digitized 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.

legen. Dazu müssen allerdings die verschiedenen Harmonischen getrennt nachgewiesen werden können. Diese spektrale Zerlegung geschieht bei dem hier verwendeten Oberwellenspektrometer nicht durch Mikrowellen-Selektionsmittel, sondern auf hochfrequenztechnischem Wege. Als Empfänger dient ein Harmonischenmischer, der eine der Vervielfachungsordnung n der Harmonischen proportionale Zwischenfrequenz abgibt. So entsteht ein Zf-Spektrum, dessen Frequenzen eindeutig mit denen des Mikrowellenspektrums zusammenhängen, und aus dem sich das gewünschte Signal durch einen schmalbandigen Zf-Verstärker aussondern lässt. Um allein die Harmonische einer gewählten Ordnung n nachzuweisen, wird bei fester Durchlaßfrequenz f_0 des Zf-Verstärkers der Abstand der Grundfrequenzen f_1 von Signalgenerator und Oszillator so eingestellt, daß

$$|f_{1,\text{sign}} - f_{1,\text{osz}}| = f_0/n \quad (1)$$

ist.

Der Soll-Frequenzabstand der beiden Generatoren kann bei Klystronen über die Reflektorspannungen gesteuert werden. Dazu mischt man in einem vom eigentlichen Meßzweig unabhängigen Zweig Signal- und Oszillatorkreis und gibt die Differenzfrequenz auf eine automatische Frequenznachstimmungseinrichtung. Sie enthält im wesentlichen einen Diskriminator, der zwischen den durch Gl. (1) gegebenen Sollwerten umschaltbar ist, und gibt eine Regelspannung an eines der beiden Klystrons ab. So wird nicht nur die Zf innerhalb der durch den Verstärker

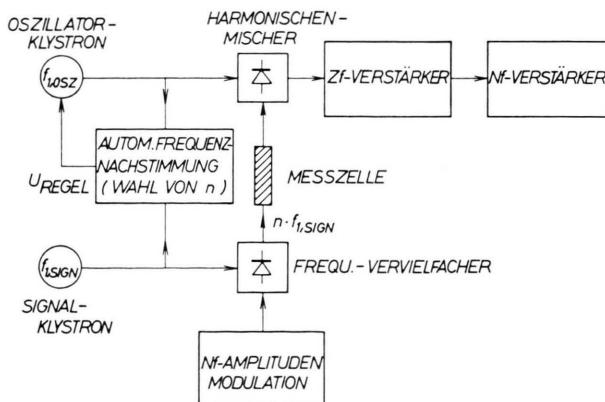


Abb. 1. Prinzipschaltbild des Oberwellenspektrometers.

³ Über das Prinzip des Oberwellenspektrometers wurde auf der Physikertagung Stuttgart 1962 bereits ein Kurzbericht gegeben (G. KLAGES u. M. STOCKHAUSEN, Phys. Verhandl. VDPG **2**, 355 [1962]).

^{3a} G. KLAGES u. M. STOCKHAUSEN, Z. Angew. Phys., im Druck.

bestimmten Toleranzen stabilisiert, sondern zugleich auch die Selektion einer gewünschten Harmonischen ermöglicht³.

Abbildung 1 zeigt das Oberwellenspektrometer im Prinzipschaltbild. Beim Nachweis leistungsschwächer höherer Harmonischer wird das Signal amplitudemoduliert und die effektive Empfängerbandbreite durch einen Kohärenzdetektor stark eingeengt.

Im einzelnen sind noch zwei Fehlerquellen zu beachten, die mit der Selektionsmethode bzw. der Mikrowellenerzeugung durch Frequenzvervielfachung zusammenhängen:

a) Die im Empfänger gebildete Zf ist zwar eindeutig einer bestimmten Harmonischen zugeordnet; diese kann aber sowohl im Frequenzvervielfacher, als auch im Harmonischenmischer selbst entstehen. Die letzteren Harmonischen, die die Meßzelle nicht durchlaufen, bilden sich im Mischer aus Subharmonischen der gewählten Frequenz, die daher durch ein geeignetes Hochpaß-Filter unterdrückt werden müssen.

b) Harmonische entstehen nicht nur durch direkte Vervielfachung der Grundfrequenz, sondern auch durch Mischung anderer noch existierender Harmonischer. Daher wird das Meßergebnis auch durch die Absorption solcher Harmonischer beeinflußt, die an der Entstehung der gewünschten beteiligt sind, aber gar nicht nachgewiesen werden sollen^{3a}. Prinzipiell läßt sich dieser Fehler nur durch Beschränkung auf eine einzige Frequenz vermeiden; bei Absorptionsmessungen, wie sie im folgenden beschrieben werden, kann er aber unterdrückt werden, wenn die Messung mit einer hinreichenden Anfangsdämpfung beginnt.

Apparative Einzelheiten der Absorptionsmessung

Im vorliegenden Fall wird eine im K-Band liegende Grundfrequenz durch eine offen in den Hohlleiter eingebaute Si-Diode⁴ vervielfacht. Die Zahl der nutzbaren Harmonischen ist unter anderem wegen der mit der Vervielfachungsordnung n abfallenden Empfindlichkeit des Harmonischenmischers begrenzt. Mit Generatorleistungen von je etwa 20 mW und den benutzten Dioden liegt die Nachweisgrenze ungefähr bei $n = 7$.

⁴ C. R. DITCHFIELD, Proc. Inst. Electr. Engrs., Lond. **100** pt. III, 365 [1953]. — C. M. JOHNSON, D. M. SLAGER u. D. D. KING, Rev. Sci. Instrum. **25**, 213 [1954]. — W. C. KING u. W. GORDY, Phys. Rev. **93**, 407 [1954]. — H. W. DE WIJN, Appl. Sci. Res. B **8**, 261 [1960]. — C. W. VAN ES, M. GEVERS u. F. C. DE RONDE, Philips Techn. Rdsch. **22**, 175 [1960/61].

Die dielektrische Lösung befindet sich in einer auf konstanter Temperatur gehaltenen Hohlleiterzelle mit fester Länge und dem Normquerschnitt WG 23, durch die die Harmonischen hindurchtreten — neben der gewünschten auch alle anderen mit Ausnahme der Grundwelle. Aus der Dämpfung der durch den Empfänger ausgesonderten Harmonischen lässt sich ϵ'' bei Kenntnis der Frequenz, der Hohlleiterdimensionen und des Realteils ϵ' der DK berechnen⁵. Letzterer darf für verdünnte Lösungen mit dem des Lösungsmittels gleichgesetzt werden.

Vielfachreflexionen in der dielektrischen Schicht können Fehler in der Dämpfungsmessung verursachen. Sie lassen sich zwar prinzipiell durch Anpassung von Generator und Empfänger beseitigen, doch ist das praktisch schwer realisierbar — auf keinen Fall für alle verwendeten Frequenzen des Spektrums zugleich. Daraus (und auch aus dem schon genannten Grund) wird von einer Anfangsdämpfung, die groß gegenüber der zu messenden Dämpfung ist, ausgegangen. Vor der Meßzelle befindet sich zu diesem Zweck noch eine Kammer, die mit einer dämpfenden Lösung gefüllt ist. In Vorkammer und Meßzelle wird das gleiche Lösungsmittel verwendet, so daß Reflexionen an der Trennschicht zwischen ihnen unbedeutend sind. Bei 6 bis 7 dB Anfangsdämpfung steht dann noch bis zur 5. Harmonischen genügend Energie für Meßzwecke zur Verfügung.

Da der Hohlleiter so bemessen ist, daß in ihm alle Harmonischen existieren können, werden möglicherweise auch höhere Wellentypen angeregt, die bei der Ermittlung von ϵ'' aus dem Dämpfungskoeffizienten β zu berücksichtigen wären. Leider lassen sich Wellentypumwandlungen, zumindest bei der vorliegenden Apparatur, experimentell nicht quantitativ erfassen. Die zu erwartenden Fehler sind aber in ungünstigen Fällen nicht größer als 5%.

Die Meßgenauigkeit wird schließlich noch begrenzt durch Leistungsschwankungen insbesondere der höheren Harmonischen. Sie werden durch eine Stabilisierung der Grundwellenleistung gemildert. Im ganzen ist mit Fehlern zwischen 5 und 10% zu rechnen.

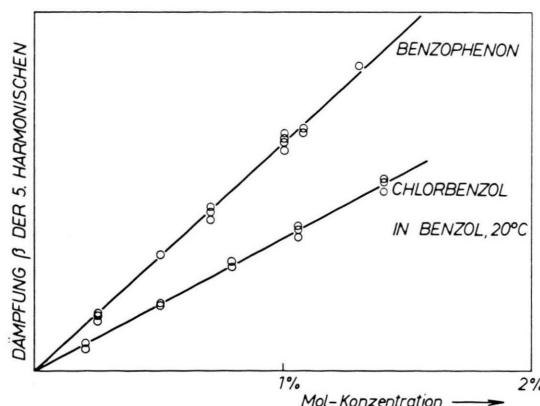


Abb. 2. Beispiele für die Abhängigkeit der Dämpfung der 5. Harmonischen von der Konzentration.

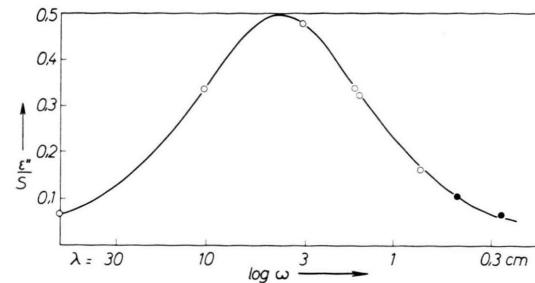


Abb. 3. Imaginärteil ϵ'' der DK einer Benzophenonlösung (in Benzol, 20 °C) bei verschiedenen Frequenzen. ●: Meßwerte aus Tab. 1. Ausgezogen: DEBYE-Kurve. $[S = \Delta(\epsilon_0 - n_D^2)]$

An Hand der Meßergebnisse für zwei Substanzen, deren Absorptionskurve nach Messungen bei längeren Wellen sicher vom DEBYESchen Typ ist, nämlich Chlorbenzol und Benzophenon (Tab. 1), wird die Zuverlässigkeit der Apparatur geprüft. Abb. 2 zeigt zunächst, daß die Dämpfung linear mit der Konzentration wächst, daß also weder Vielfachreflexionen noch der oben unter **b**. genannte Effekt merkbare Fehler bedingen. In Abb. 3 ist dann für Benzophenon ϵ'' (in einer die Konzentration nicht mehr enthaltenden, normierten Darstellung) in Abhängigkeit von der Frequenz aufgetragen. Aus der Lage der neuen Millimetermeßpunkte auf der durch die bisher bekannten Punkte festgelegten DEBYE-Kurve kann geschlossen werden, daß auch der anders nicht erfaßbare Wellentypfehler keine große Rolle spielt. Die gleiche Übereinstimmung mit den erwarteten Werten zeigen auch die Meßergebnisse für Chlorbenzol.

Meßergebnisse und Auswertung

Tabelle 1 enthält die Meßergebnisse aus verdünnter benzolischer Lösung, und zwar jeweils die Differenz Δ der Werte für Lösung und reines Lösungsmittel, bezogen auf den Molenbruch c der Lösung. Von jeder Lösung wurden wenigstens 3 Konzentrationen bis etwa 1,5 Mol-Proz. untersucht. Neben der im Millimeterbereich gemessenen Absorptionsgröße ϵ'' ist auch der DK-Sprung $S = \Delta(\epsilon_0 - n_D^2)$ angegeben, der bei 70 kHz bzw. der Natrium-D-Linie bestimmt wurde.

Zur Analyse der Absorptionskurven wurden außer den in der Tabelle aufgeführten Ergebnissen auch noch die bei 60, 10, 3, 1,5 und 0,7 cm Wellenlänge gemessenen ϵ'' -Werte herangezogen⁶. Die so durch

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

⁶ Für diese Messungen sei H. KILP, P. KNOBLOCH und P. NEHMZ gedankt.

Substanz	Meßwerte			S/c	Analysen						
	ϵ''/c	4,3 mm	3,2 mm		2,6 mm	τ_1	G_1	τ_2	G_2	τ_3	G_3
$\lambda =$	4,3 mm	3,2 mm	2,6 mm			ps		ps		ps	
Chlorbenzol	—	0,64	0,51	3,51	9,	1,0					
Benzophenon	1,33	—	0,87	12,7	21,5	1,0					
Furan	0,27	—	0,28	0,70	1,9 ^a	1,0					
o-Dimethoxybenzol	0,67	—	0,62	2,27	9,5	0,2	2,8	0,4	0,4	0,4	
Benzylalkohol	1,20	—	1,07	4,01	13,0	0,12	4,5	0,4	0,5	0,48	
p-Xylylen-dichlorid	—	—	1,45	6,6	5,8	0,85	0,25	0,15			
Anilin	0,86	—	0,67	3,32	6,5	0,7	0,3	0,3			
Benzidin	—	—	0,85	3,05	5,0	0,4	0,4	0,6			
Diphenylamin	—	—	0,19	1,62	16,0	0,65	0,25	0,35			
Triphenylamin	0,20	—	0,24	0,62	(5	0,15)	0,65	0,85			
Diphenylcarbonat	0,10	—	0,08	1,42	28	0,6 ^b					

^a τ_s einer Verteilung nach FRÖHLICH mit $\ln(\tau_1/\tau_{11}) \approx 2,3$.

^b Das zweite Absorptionsgebiet läßt sich nicht als DEBYE-Term mit dem Gewicht $1-G_1$ darstellen.

Tab. 1. Meßergebnisse in verdünnter Benzollösung [20 °C; $S = \mathcal{A}(\epsilon_0 - nD^2)$; c : Molenbruch] und bei Berücksichtigung weiterer Mikrowellenmeßwerte ($\lambda = 60 \text{ cm} \dots 7 \text{ mm}$) mögliche Analysen (DEBYE-Terme mit den Relaxationszeiten τ und Gewichten G).

wenigstens 6 Punkte belegten Kurven wurden durch mehrere Absorptionsanteile vom DEBYESchen Typ, also eine Darstellung

$$\frac{\epsilon''}{\mathcal{A}(\epsilon_0 - nD^2)} = G_1 \frac{\omega \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + G_2 \frac{\omega \tau_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2} + \dots, \quad (2)$$

zu analysieren versucht. Gewicht G und Relaxationszeit τ eines Absorptionsterms, der im meßtechnisch nicht zugänglichen Frequenzgebiet liegt, können auf Grund der Tatsache ermittelt werden, daß in der normierten Darstellung (2) die Fläche unter der gesamten Absorptionskurve — sofern es sich nur um Relaxationsprozesse handelt — einen bestimmten Wert haben muß⁷ ($\sum G_i = 1$). Derartige Extrapolationen sind allerdings nur ein formales Hilfsmittel der Analyse, weil der fragliche Term nicht vom DEBYESchen Typ zu sein braucht, sondern — da die Frequenzen sich bereits dem Ultrarotbereich nähern — auch Resonanzcharakter haben kann. Auch wenn das nicht der Fall ist, stellt der extrapolatorisch erhaltene Wert für τ_i das Mittel einer etwa noch vorhandenen Relaxationszeitverteilung dar, wie in der folgenden Diskussion das Beispiel des Veratrols deutlich machen wird. Wenn also in Tab. 1 Relaxationszeiten von weniger als etwa 1 ps — entsprechend der kur-

weligen Grenze des Meßbereichs — angegeben werden, so sind sie im dargelegten Sinn als Schwerpunkts-Relaxationszeiten anzusehen². Bei den Molekülen mit inneren Bewegungsmöglichkeiten, die einem Teil des Dipolmoments eine schnellere Orientierung als durch Drehung des ganzen Moleküls erlauben, ist das Gewicht G jedes Absorptionsterms im Sinne der Budóschen Theorie¹ gleich dem prozentualen Anteil des Moment-Quadrats, der sich nach dem jeweiligen Mechanismus einstellt.

Diskussion

Neben den zwei Vergleichssubstanzen Chlorbenzol und Benzophenon ist als weiteres starres Molekül *Furan* gemessen worden. Die Absorption seiner benzolischen Lösung läßt sich nach früheren Messungen⁸ nicht durch eine DEBYE-Kurve darstellen. In der reinen Flüssigkeit⁹ und in Cyclohexan-Lösung¹⁰ wurde dagegen DEBYESches Verhalten gefunden. Die vorliegenden Millimetermeßpunkte, die die Absorptionskurve bis zum Maximum erfassen, bestätigen nun, daß in Benzol-Lösung eine Relaxationszeit-Verteilung anzunehmen ist, etwa die in Tab. 1 angegebene nach FRÖHLICH¹¹, die eine Verflachung von

⁷ z. B. W. FULLER, im Handbuch der Physik, Bd. XVII, Springer-Verlag Berlin 1956, S. 123.

⁸ F. HUFNAGEL, Dissertation Mainz 1959.

⁹ R. S. HOLLAND u. C. P. SMYTH, J. Phys. Chem. **59**, 1088 [1955].

¹⁰ F. HUFNAGEL u. H. KILP, Z. Naturforsch. **18a**, 769 [1963].

¹¹ H. FRÖHLICH, Theory of Dielectrics, Oxford University Press, Oxford 1949, S. 93—95.

18% gegenüber einer DEBYE-Kurve zeigt. Dieses Relaxationsverhalten dürfte damit zusammenhängen, daß Furan, im Vergleich zum Lösungsmittelmolekül Benzol, ein besonders kleines Volumen hat. Solche Effekte sind daher bei den folgenden, aromatischen Molekülen – deren Untersuchung Aufschlüsse über innermolekulare Beweglichkeiten geben soll – nicht zu erwarten.

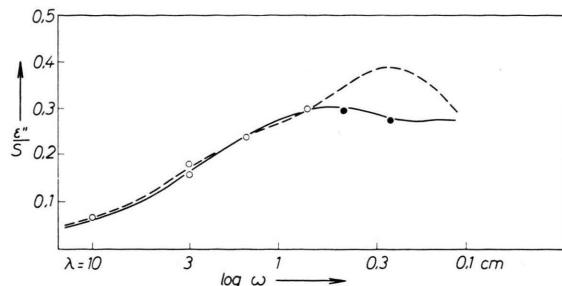


Abb. 4. Vergleich der aus zwei (loc. cit. ¹², gestrichelt) und drei (nach Tab. 1, ausgezogen) DEBYE-Termen zusammengesetzten Absorptionskurven von o-Dimethoxybenzol.

●: Meßwerte aus Tab. 1.

Die Absorptionskurve des *o*-Dimethoxybenzols (Veratrols) wurde nach Kenntnis der Meßwerte bis 7 mm Wellenlänge durch 2 DEBYE-Terme analysiert ¹², von denen der mit der kürzeren Relaxationszeit – zugeordnet der Dipolorientierung durch Rotation der Methoxygruppen – nur durch Extrapolation bestimmt werden konnte. Im Millimeterbereich wird nun aber eine wesentlich schwächere Absorption gemessen, als nach dieser Analyse zu erwarten wäre: Der durch die Gruppen bedingte Anteil ist also breiter als ein DEBYE-Term. Überraschend gut kann er bereits aus zwei DEBYE-Anteilen gleichen Gewichts zusammengesetzt werden, die eine Schwerpunktsrelaxationszeit ($\tau_S = \sqrt{\tau_2 \cdot \tau_3}$) von etwa 1 ps haben und insofern die ursprüngliche Darstellung ¹² ($\tau_2 = 1,3$ ps) befriedigen. Wie Abb. 4 zeigt, stimmen die hier gegebene und die frühere Analyse im Bereich der langwelligen Meßpunkte praktisch überein, während die Auflösung des kurzweligen Absorptionsanteils erst durch direkte Messung in diesem Bereich möglich wurde. – Die Verbreiterung des durch die rotatorische Beweglichkeit bedingten Absorptionsgebietes könnte durch eine gegenseitige Beeinflussung der *o*-ständigen Gruppen gedeutet werden.

Auch beim *Benzylalkohol* wird die mit Hilfe von zwei DEBYE-Termen extrapolierte Absorptionskurve ¹³ durch die Millimetermessungen nicht bestätigt. Eine Zusammensetzung aus drei DEBYE-Termen – wie in Tab. 1 – ist hier von der Molekülstruktur her begründet, die zwei innere Bewegungsmöglichkeiten (C-C-Bindung und OH-Gruppe) zuläßt. Die Relaxationszeiten τ_1 und τ_3 sind so gewählt worden, daß sie in den Größenordnungen liegen, die nach Vergleich mit anderen Substanzen für die Orientierung des ganzen Moleküls bzw. der OH-Gruppe zu erwarten sind. So ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung mit den Meßwerten, obwohl andere Darstellungen nicht auszuschließen sind, die aber – das ist das Ergebnis der vorliegenden Messung – jedenfalls mehr als zwei DEBYE-Terme enthalten müßten.

p-Xylylendichlorid hat nach den bisher bekannten Messungen nur eine Relaxationszeit (5 ps ¹⁴, 3,7 ps ¹⁵). Sie wird auf die freie Rotation der CH_2Cl -Gruppen zurückgeführt, deren axiale Momentkomponenten sich gegenseitig aufheben. Die Absorption läßt sich bis in den Bereich um 1 cm Wellenlänge durch eine DEBYE-Kurve beschreiben, die aber stärker, als durch mögliche Meßfehler zu erklären wäre, verflacht ist (15%). Demnach sollte noch ein zweites Absorptionsgebiet existieren, und diese Vermutung wird durch den Millimetermeßpunkt bestätigt, der oberhalb der verflachten DEBYE-Kurve liegt. Das so angedeutete Nebenabsorptionsgebiet wäre dann allerdings der Rotation der Gruppen zuzuschreiben, da ein anderer schneller Dipol-Einstellmechanismus wegen der Molekülstruktur nicht möglich scheint. Die „freie“ Drehbarkeit der Gruppen müßte demzufolge sehr stark behindert sein ¹⁶.

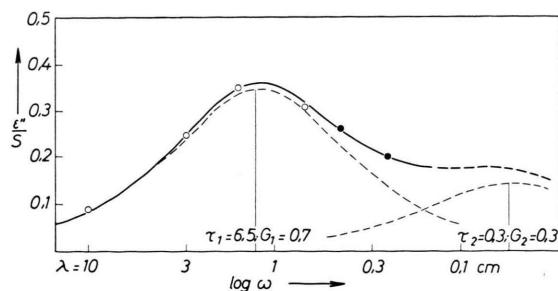


Abb. 5. Zerlegung der Absorptionskurve von Anilin in zwei DEBYE-Terme (gestrichelt). ●: Meßwerte aus Tab. 1.

¹² G. KLAGES u. A. ZENTEK, Z. Naturforschg. **16a**, 1016 [1961].

¹³ F. F. HANNA u. G. KLAGES, Z. Elektrochem. **65**, 620 [1961].

¹⁴ E. FISCHER, Z. Elektrochem. **53**, 16 [1949] und Z. Naturforschg. **4a**, 707 [1949].

¹⁵ W. P. PURCELL, K. FISH u. C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 6294 [1960].

¹⁶ Auch nach bisher unveröffentlichten vergleichenden Messungen von P. KNOBLOCH ist in *p*-Stellung eine Einschränkung der Beweglichkeit der CH_2Cl -Gruppen wahrscheinlich.

Die beiden primären Amine wurden im Hinblick auf die rotatorische Beweglichkeit der NH_2 -Gruppe untersucht, die beim *Anilin* wegen des gegen die Rotationsachse gewinkelten Gruppenmoments zu zwei Absorptionsgebieten führen sollte. Sie konnten bereits aus Messungen, die nur das erste Absorptionsgebiet voll erfaßten (bis 7 mm Wellenlänge), gefolgt werden^{17, 18}, wogegen Schneider¹⁹ aus Messungen bis ins untere Millimeterwellengebiet schloß, daß die Absorption einer DEBYE-Kurve, mit nur einer Relaxationszeit, folgt. Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen nun die von KRAMER¹⁷ wie auch von SMYTH und Mitarb.¹⁸, wonach zwei Absorptionsgebiete existieren. Der jetzt genauer bekannte Kurvenverlauf (Abb. 5) ermöglicht diese Aussage direkt; sie braucht nicht lediglich daraus erschlossen zu werden, daß die normiert dargestellte Absorptionskurve das mögliche Maximum [$\varepsilon''/\Delta(\varepsilon_0 - n_D^2) = 0,5$] nicht erreicht. Die kurze Gruppenrelaxationszeit ($\tau_2 = 0,3$ ps) des Anilins sollte beim *Benzidin*, in dem sich die molekularen Momentkomponenten aufheben, allein noch beobachtet werden, vorausgesetzt, daß seine beiden NH_2 -Gruppen unabhängig voneinander und frei beweglich sind. Nun fand SMYTH¹⁸, daß die Absorptionskurve vom DEBYE-Typ sei und die schon aus Langwellenmessungen¹⁴ bekannte Relaxationszeit von etwa 1,5 ps ergebe, also einen wesentlich größeren Wert als τ_2 des Anilins. Die Millimetermessungen bestätigen aber, daß die Absorptionskurve mindestens durch zwei DEBYE-Terme¹⁷ beschrieben werden muß, und zwar mit einer Relaxationszeit $\tau_2 = 0,4$ ps, die dem τ_2 des Anilins etwa gleich ist. — Zumindest eine der erwähnten Voraussetzungen ist demnach nicht zutreffend. Wäre etwa die Amino-Gruppe im Anilin frei beweglich, so müßte nach dem Versuchsergebnis zwischen den beiden Gruppen des Benzidins eine starke Wechselwirkung bestehen, die ihre Beweglichkeit einschränkt. Eine solche Wechselwirkung braucht andererseits nicht angenommen zu werden, wenn die NH_2 -Gruppe in beiden Molekülen im gleichen Maße rotationsbehindert ist. Mit dieser Vorstellung erhält man aus den Gewichten G , die den Absorptionskurven des Anilins und Benzidins entnommen sind, einen NH_2 -Momentwinkel von etwa 45° , in guter Übereinstim-

mung mit dem Wert, der aus den Dipolmomenten der beiden verglichenen Moleküle bestimmt wird.

Ebensowenig wie beim Anilin ist es möglich, die Absorption des *Diphenylamins* durch nur eine DEBYE-Kurve¹⁹ zu beschreiben. Der bekannte schnellere Orientierungsmechanismus des Dipolmoments¹⁴ bedingt vielmehr einen zweiten Absorptionsterm^{17, 18} im Submillimetergebiet, dessen Existenz durch die vorliegenden Messungen bestätigt werden kann. Aufälligerweise sind die Relaxationszeiten τ_2 von Anilin und Benzidin einerseits und Diphenylamin andererseits etwa von gleicher Größe. Schließlich ergibt sich auch, daß die Relaxationszeit des *Triphenylamins*, dessen Absorptionsverlauf näherungsweise einer um etwa 10% verflachten DEBYE-Kurve folgt (Abb. 6), mit $\tau_2 \approx 0,7$ ps noch kürzer als bisher angenommen²⁰ ist. Daher liegt die Vermutung nahe, daß in primären, sekundären und tertiären Aminen der gleiche innere Dipol-Einstellmechanismus wirksam ist, der angesichts der Molekülform von Triphenylamin eher in einer Strukturinversion²¹ als in einer Simultandrehung der Ringe²² oder einem Protonensprung¹⁴ zu suchen wäre.

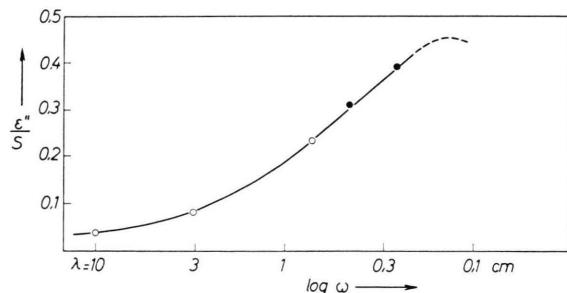


Abb. 6. Absorption von Triphenylamin. ●: Meßwerte aus Tab. 1.

Ähnlich wie bei den beiden letztgenannten Molekülen könnte beim *Diphenylcarbonat* ein Klappmechanismus die Orientierung eines Momentanteils ermöglichen. Ein entsprechendes zweites Absorptionsgebiet wird durch die Millimetermessungen festgestellt, denen zufolge die Absorptionskurve in ihrem kurzwelligen Ausläufer flacher als eine DEBYE-Kurve (vom Gewicht $G_1 = 0,6$) ist. Das Nebenabsorptionsgebiet kann allerdings nicht als DEBYE-

¹⁷ H. KRAMER, *Z. Naturforsch.* **15a**, 974 [1960].

¹⁸ E. L. GRUBB u. C. P. SMYTH, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4879 [1961].

¹⁹ J. SCHNEIDER, *J. Chem. Phys.* **32**, 665 [1960].

²⁰ E. N. DI CARLO u. C. P. SMYTH, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 3638 [1962].

²¹ P. KNOBLOCH u. M. STOCKHAUSEN, *Angew. Chem.* **76**, 186 [1964]; *ibid., internat. Edit.* **3**, 230 [1964].

²² K. HIGASI u. C. P. SMYTH, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 4759 [1960].

Term wiedergegeben werden. Es ist zudem im Vergleich zum ersten Term, der die Absorption im langwelligen Bereich bestimmt und in Tab. 1 angegeben ist, ziemlich schwach, so daß es zweifelhaft erscheint, ob ihm ein Gewicht $(1 - G_1) = 0,4$ zukommt. Hier könnte sich, da das Moment nur 1,0 D beträgt, ein zusätzlicher Fehler in der Auswertung — die ja das Ultrarotglied $\varepsilon_{\infty} - n_D^2$ vernachlässigt — bemerkbar

machen. Ohne Meßergebnisse bei noch kürzeren Wellenlängen kann daher der Dipol-Orientierungsmechanismus dieses Moleküls nicht weiter diskutiert werden.

Diese Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. G. KLAGES angeregt, dem ich viele fördernde Ratschläge verdanke. Ebenso sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft gedankt, durch deren Beihilfe der Aufbau der Apparatur ermöglicht wurde.

BERICHTIGUNG

Zu L. ZÜLICKE, Über eine quantenmechanische Berechnung des Wassermoleküls, Band **19 a**, 1016 [1964].

Auf S. 1017, rechte Spalte, 4. Zeile von unten, muß es heißen:

... Dipl.-Physikern D. HAGER und ...