

Zur Molekülbewegung in Flüssigkeiten und Lösungen I

Kern-Elektronen-Doppelresonanz. Viskosität und dielektrische Relaxation in Äther und Diäthoxyäthan⁺

K. D. KRAMER *, W. MÜLLER-WARMUTH **,

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

und N. ROTH

Physikalisches Institut der Universität Mainz

(Z. Naturforschg. 20 a, 1391—1400 [1965]; eingegangen am 27. Juli 1965)

The magnetic proton relaxation behaviour of free radical solutions of diethylether and diethoxyethane has been studied by a nuclear-electron double resonance method. The dielectric relaxation in the solvents has also been determined from a study of the frequency dependance of the complex dielectric constant.

The motional properties of the spin-carrying molecules which govern the magnetic interactions between different spin species are described by the model of randomly diffusing hard spheres. The time dependence is assumed to result from a combination of the relative translational diffusion of the spheres and the random rotational motions of complexes of spheres. Expressions and curves are given for the nuclear electron coupling parameter of dynamic nuclear polarisation and its frequency dependence. The comparison with experimental data taken at four different frequencies corresponding to magnetic fields of 15, 175, 1070 and 3230 gauss confirms the absence of scalar interactions and yields limits for the predominating translational diffusion. Correlation times at different temperatures and distances of closest approach of spins are evaluated.

The dielectric studies in ether yield a single relaxation time which is attributed to the orientation of the molecule as a whole. Diethoxyethane has a spectrum of dielectric relaxation times. The dielectric relaxation times and also their activation energies are smaller than the correlation times obtained by magnetic measurements. The viscosity is more closely related to the translational diffusion of molecules than to the dielectric relaxation time. The results are discussed in terms of the different mechanisms of motion.

In einer früheren Arbeit¹ wurde aus Messungen der dynamischen Kernpolarisation bei zwei verschiedenen Frequenzen geschlossen, daß die Molekülbewegung in vielen Lösungen freier Radikale durch einen translatorischen Diffusionsansatz ziemlich gut beschrieben werden kann. Als Lösungsmittel dienten bei den für einen weiten Temperaturbereich durchgeführten Untersuchungen Tetrahydrofuran, Diäthylenglycoldimethyläther und Dimethoxyäthan. Unter Hinzuziehung einer dritten Meßfrequenz konnten die Ergebnisse bei Radikallösungen von Benzol, Dimethoxymethan und Diäthoxymethan im wesentlichen bestätigt werden². Lediglich Toluollösungen zeigten bei tiefen Temperaturen ein komplizierteres Bewegungsverhalten. Bei den verwendeten freien Radikalen (verschiedene aromatische Ionenradikale

und Galvinoxyl) ergab sich in guter Näherung eine vom Radikaltyp unabhängige Beschreibung der Frequenzabhängigkeit der dynamischen Kernpolarisation und der Relaxation. Das Vorliegen einer reinen Dipol-Dipol-Wedchselwirkung zwischen (Radikal-)Elektronenspins und (Lösungsmittel-)Protonenspins sowie das Auftreten einer im wesentlichen voneinander unabhängigen Translationsdiffusion von Radikal- und Lösungsmittelmolekülen konnten inzwischen auch von anderen Autoren aus Messungen der dynamischen Protonenpolarisation bei zwei sehr hohen Frequenzen³ und aus Kernrelaxationsstudien⁴ bestätigt werden.

Ähnliche Untersuchungen an Lösungen fluorierter Flüssigkeiten haben indessen gezeigt, daß zwischen den zu verschiedenen Molekülen gehörenden Spins

⁺ Auszugsweise vorgetragen auf der Fachausschußtagung „Hochfrequenzphysik“ der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, in Würzburg am 23. 4. 1965.

* Gegenwärtige Adresse: Freie Universität Berlin, III. Physikalisches Institut.

** Gegenwärtige Adresse: EURATOM CCR, Magnetische Resonanz, Ispra/Italien.

¹ K. D. KRAMER u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforschg. 19 a, 375 [1964].

² K. D. KRAMER, W. MÜLLER-WARMUTH u. J. SCHINDLER, J. Chem. Phys. 43, 31 [1965].

³ R. R. DWEK, J. G. KENWORTHY, D. F. S. NATUSCH, R. E. RICHARDS u. D. J. SHIELDS, Proc. Roy. Soc. London, im Druck.

⁴ R. HAUSER u. F. NOACK, Z. Phys. 182, 93 [1964]. — K. H. HAUSER, G. J. KRÜGER u. F. NOACK, Z. Naturforschg. 20 a, 91 [1965].



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.

auch skalare Wechselwirkungen auftreten können⁵. Hieraus und aus den in letzter Zeit wiederholt beobachteten Lösungsmitteleinflüssen auf die Elektronenspinresonanzspektren freier Radikale kann geschlossen werden, daß die Diffusionsbewegung mehr von der chemischen Struktur der beteiligten Moleküle abhängt als bisher angenommen wurde. Insbesondere stellt sich die Frage, ob sich in gewissen Fällen Solvatationskomplexe um ein Radikalmolekül oder -ion herum bilden, und inwieweit diese bei den magnetischen Resonanzuntersuchungen erfaßt werden können. Die für die vorliegende Arbeit angestellten Überlegungen haben erwiesen, daß eine Verfeinerung der theoretischen Beschreibung der Meßergebnisse nur dann sinnvoll ist, wenn über einen großen Frequenzbereich mehr Meßpunkte für den Vergrößerungsfaktor der dynamischen Kernpolarisation zur Verfügung stehen als bisher, und wenn die Genauigkeit verbessert werden kann. Dem steht der relativ hohe Aufwand der Doppelresonanzspektrometer entgegen, die für jede Frequenz gesondert aufgebaut werden müssen. In der vorliegenden Arbeit werden die in Magnetfeldern von 15, 175, 1000 und 3300 Gauß auftretenden magnetischen Resonanzen untersucht. Während die mit skalaren Wechselwirkungen verbundenen Effekte in einer nachfolgenden Arbeit besprochen werden sollen, beschränkt sich die vorliegende Diskussion auf magnetische Dipolwechselwirkungen, wie sie zwischen Elektronen- und (Lösungsmittel-)Protonen spins bisher ausschließlich beobachtet wurden. An Messungen der Frequenz- und der Temperaturabhängigkeit der dynamischen Protonenpolarisation in zwei ausgewählten Systemen – Galvinoxyl in Diäthyläther und BPA-Radikal in Diäthoxyäthan – soll studiert werden, welche weitergehenden Schlüsse über die Molekülbewegung gezogen werden können.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit einem Vergleich der aus den Kern-Elektronen-Doppelresonanzuntersuchungen ermittelten Korrelationszeiten für die Molekülbewegung mit anderen physikalischen Größen, die mit der Molekülbewegung in Zusammenhang stehen. Zu diesem Zweck wurden die dielektrischen Eigenschaften und die Viskositäten von Äther und Diäthoxyäthan untersucht. In diesem Zusammenhang werden die dielektrischen Eigenschaften von Äther und Diäthoxyäthan diskutiert.

⁵ W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforschg., im Druck.

1. Zur theoretischen Beschreibung der dynamischen Polarisation in freien Radikallösungen

Der Vergrößerungsfaktor der dynamischen Kernpolarisation durch OVERHAUSER-Effekt ist im statio-nären Zustand durch die Gleichung von ABRAGAM und SOLOMON gegeben¹

$$P/P_0 = 1 - \varrho f s \gamma_S / \gamma_I, \quad (1)$$

P und P_0 bedeuten die beobachtbaren Kernspin-polarisationen in An- und Abwesenheit des Hoch-frequenzfeldes zur Anregung der Elektronenreso-nanz, γ_S und γ_I die gyromagnetischen Verhältnisse der Elektronen- bzw. Kernspins. f bestimmt den Anteil der Wechselwirkung mit den Elektronen-spins an der Gesamtrelaxation der Kernspins und wird experimentell aus den Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 der Lösung und T_{10} des reinen Lösungsmittels gemessen:

$$f = 1 - T_1 / T_{10}. \quad (2)$$

Der Sättigungsparameter s folgt bei hohen Radikal-konzentrationen einem einfachen Gesetz und läßt sich durch Extrapolation auf unendliche Hochfre-quenzleistungen gleich eins machen. Die Spezialfälle einer aufgelösten Hyperfeinstruktur, einer starken inhomogenen Linienverbreiterung und eines schwachen Magnetfeldes sind in früheren Arbeiten be-handelt worden⁶.

Der Kern-Elektronen-Kopplungsparameter läßt sich durch eine Kombination von Übergangswahr-scheinlichkeiten zwischen den vier Zuständen

$$|m_S, m_I\rangle = |+, -\rangle, |+ +\rangle, |- -\rangle, |- +\rangle$$

des zeitabhängig gekoppelten Zwei-Spin-Systems aus-drücken,

$$\varrho = (w_2 - w_0) / (w_0 + 2w_1' + w_2), \quad (3)$$

$$w_0 \equiv w(+ - \not\rightarrow - +),$$

$$w_2 \equiv w(+ + \not\rightarrow - -),$$

$$w_1' \equiv w(\pm + \not\rightarrow \pm -).$$

Er enthält Aussagen über die Art der Wechsel-wirkung zwischen den Kern- und Elektronen-spins und über deren Relativbewegung. Die Übergangs-wahrscheinlichkeiten kommen durch die magneti-schen Kopplungen zwischen den Spins und die Zeit-

⁶ W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforschg. **15a**, 927 [1960]. – J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforschg. **17a**, 1011 [1962].

abhängigkeit der Verbindungsvektoren zweier Spins $r(t)$, des Kontaktkopplungsparameters $A(t)$ und der Elektronenspins $S(t)$ zustande. Als Ergebnis der üblicherweise angewandten Störungsrechnung für die Zwei-Spin-Wechselwirkung im äußeren Feld werden die w_j durch Spektraldichtefunktionen $J_j(\omega)$ dargestellt, die von den LARMOR-Frequenzen ω_S , ω_I und von der speziellen Form der statistischen Zeitabhängigkeit der Wechselwirkungen abhängen. Im Falle einer isotropen Diffusionsbewegung der die Spins tragenden Moleküle ergibt sich nach¹.

$$\begin{aligned} w_0^{\text{Dip}} &= (\pi/5) \gamma_S^2 \gamma_I^2 \hbar^2 J_D (\omega_S + \omega_I), \\ w_1^{\text{Dip}} &= (3\pi/10) \gamma_S^2 \gamma_I^2 \hbar^2 J_D (\omega_I), \\ w_2^{\text{Dip}} &= (6\pi/5) \gamma_S^2 \gamma_I^2 \hbar^2 J_D (\omega_S - \omega_I), \\ w_0^{\text{skal}} &= (1/4) J_A (\omega_S + \omega_I). \end{aligned} \quad (4)$$

Für ϱ folgt daraus nach (3), wenn $J(\omega_S \pm \omega_I) \approx J(\omega_S)$ wegen $\omega_S \gg \omega_I$ gilt, und wenn ein genügend schneller Austausch zwischen den auf verschiedene Weise gekoppelten Protonen besteht,

$$\varrho = \frac{0,5 J_D(\omega_S) - (0,5/4 \pi \gamma_S^2 \gamma_I^2 \hbar^2) J_A(\omega_S)}{0,7 J_D(\omega_S) + 0,3 J_D(\omega_I) + (0,5/4 \pi \gamma_S^2 \gamma_I^2 \hbar^2) J_A(\omega_S)}. \quad (5)$$

Für folgende spezielle Bewegungsmodelle wurden explizit Spektraldichtefunktionen diskutiert¹.

a) „Translationsbewegung“

Die die Kern- und Elektronenspins tragenden Moleküle diffundieren unabhängig voneinander in der Flüssigkeit. Es gelten Diffusionsgleichungen mit den Diffusionskonstanten D_I und D_S . Die maximal mögliche Dipolwechselwirkung wird durch einen kleinstmöglichen Abstand d zwischen den Partner-spins charakterisiert. Die Spektraldichtefunktionen hängen von der Korrelationszeit

$$\tau_c = \frac{d^2}{3(D_I + D_S)} = \frac{d^2}{6D}, \quad (6)$$

$D \equiv \frac{1}{2}(D_I + D_S)$, ab. Sie lassen sich für $\tau_c \ll T_{1e}$ (Elektronenspinrelaxationszeit) in der Form (N_S = Elektronenspindichte) schreiben,

$$J_D^T(\omega) = \frac{6N_S \tau_c}{d^3} f(\omega \tau_c), \quad f(0) = \frac{2}{15} \quad (7)$$

schreiben, worin $f(\omega \tau_c)$ eine maschinell ausgewertete Funktion bedeutet, die in¹ dargestellt ist. Sie wurde von PFEIFER explizit berechnet⁷.

b) „Rotationsbewegung“

Die Moleküle lagern sich zeitweilig zusammen (z. B. in einer Solvathülle um das Radikal), so daß nur noch die Orientierung des Verbindungsvektors, nicht aber seine Länge statistisch mit der Zeit schwankt. Für die statistische Rotations-Taumelbewegung der Komplexe gilt eine Diffusionsgleichung mit der Diffusionskonstanten D_r . Die Spektraldichtefunktion hängt von der Korrelationszeit

$$\tau_r = a^2 / (6 D_r) \quad (8)$$

ab (a = effektiver Radius des rotierenden Komplexes, b = fester Abstand der Spins), und lautet für $\tau_r \ll T_{1e}$

$$J_D^R(\omega) = \frac{1}{4\pi b^6} \frac{2\tau_r}{1 + \omega^2 \tau_r^2}, \quad J(0) = \frac{\tau_r}{2\pi b^6}. \quad (9)$$

c) Austausch

Die Wellenfunktionen von ungepaarten Elektronen und Kernen überlappen sich zeitweilig, so daß eine skalare Kontaktwechselwirkung besteht, die durch Diffusion, durch Austausch von solvatisierten Lösungsmittelmolekülen oder durch Elektronenspinbewegung zeitabhängig ist. Die Spektraldichtefunktion kann man in der Form

$$J_A(\omega) = W_A (A^2 / \hbar^2) \frac{2\tau_{sk}}{1 + \omega^2 \tau_{sk}^2} \quad (10)$$

darstellen, worin W_A die Wahrscheinlichkeit bedeutet, daß ein Kernspin mit dem Radikal in Kontaktwechselwirkung steht.

$$\tau_{sk} = \tau_A \tau_S / (\tau_A + \tau_S)$$

hängt von den Korrelationszeiten von $A(t)$ und $S(t)$ ab. (10) ist mit der von HUBBARD für sein „sticking model“ angegebenen Funktion identisch⁸. HUBBARD hat neuerdings eine umfassende Theorie vorgelegt, welche sich insbesondere mit skalaren Wechselwirkungen beschäftigt.

Experimentell kann der Anteil der skalaren Wechselwirkung durch Messung des Vergrößerungsfaktors bei tiefen Frequenzen und hohen Temperaturen verhältnismäßig einfach ermittelt werden. Mit $J_A = 0$ geht (5) für $\omega_S \tau_c$, $\omega_S \tau_r \ll 1$ in $\varrho = 0,5$ über. Dieser Grenzwert wurde im Falle der Protonen-polarisation bisher auch bei allen untersuchten Systemen beobachtet. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich deshalb auf reine Dipolwechselwirkun-

⁷ H. PFEIFER, Ann. Phys. Lpz. **8**, 1 [1961].

⁸ P. S. HUBBARD, Proc. Roy. Soc. London, im Druck.

gen, während der allgemeine Fall (5) im Zusammenhang mit fluorierten Lösungsmitteln weiter verfolgt wird⁵, für die sich $\varrho(0)$ -Werte von 0,2 und kleiner ergeben.

Wenn die Relaxation für einen Teil der Lösungsmittelkerne vorwiegend durch einen mittels (7) charakterisierten Mechanismus und für einen anderen Teil durch (9) erfolgt, bildet sich eine einheitliche Relaxationszeit aus, sofern ein genügend schneller Austausch zwischen beiden Phasen existiert⁹. PFEIFER hat unter dieser Voraussetzung die Protonenrelaxation in Lösungen von Manganionen in

$$\varrho = \frac{0,5 J_D^T(\omega_S) \left[1 + W_R \frac{J_D^R(\omega_S, \tau_r)}{J_D^T(\omega_S, \tau_c)} \right]}{0,7 J_D^T(\omega_S) \left[1 + W_R \frac{J_D^R(\omega_S, \tau_r)}{J_D^T(\omega_S, \tau_c)} \right] + 0,3 J_D^T(\omega_I) \left[1 + W_R \frac{J_D^R(\omega_I, \tau_r)}{J_D^T(\omega_I, \tau_c)} \right]} \quad (11 \text{ a})$$

Hierbei wurde vorausgesetzt, daß die mittleren Verweilzeiten der Protonen in den beiden Phasen sehr viel kürzer als ihre Relaxationszeit sind, und daß die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Protonen in der Solvationsphase klein ist, $W_R \ll 1$.

Mit $W_R = m N_S / N_I$ (N_S , N_I Konzentrationen der Elektronen- und Kernspins, m Koordinationszahl für die Anlagerung von Kernspins an Radikale) und (7) und (9) läßt sich (11 a) schreiben

$$\varrho = \frac{0,5}{0,7 + 0,3 \frac{f(\omega_I \tau_c)}{f(\omega_S \tau_c)} \frac{1 + R(\tau_r/\tau_c) r(\omega_I, \tau_c, \tau_r)}{1 + R(\tau_r/\tau_c) r(\omega_S, \tau_c, \tau_r)}} \quad (11 \text{ b})$$

Darin bedeuten

$$r(\omega, \tau_c, \tau_r) = \frac{1/(1+\omega^2 \tau_r^2)}{(15/2) f(\omega \tau_c)} \quad (11 \text{ c})$$

und $R = (5 m d^3) / (8 \pi b^6 N_I)$.

r enthält den verschiedenen spektralen Verlauf von J_D^R und J_D^T mit $r(0) = 1$, R mißt den relativen Anteil der „Rotation“. Wenn man $b \approx d = 4 \text{ \AA}$ (Größenordnung von Meßwerten) und $m/N_I \approx 3,3 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$ annimmt, ergibt sich $R = 1$, was die richtige Größenordnung sein dürfte. Im Gegensatz dazu ergab sich bei der Hydratation in wäßrigen Lösungen¹⁰, $d/2 \approx b = 2,8 \text{ \AA}$ und $m/N_I = 1,8 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$, d. h. $R = 13$.

In Abb. 1 sind die Verläufe von ϱ nach (11 b) für $R = 1$ und verschiedene τ_r/τ_c -Verhältnisse als Funktion von $\omega_S \tau_c$ dargestellt.

⁹ J. R. ZIMMERMANN u. W. E. BRITTIN, J. Phys. Chem. **61**, 1328 [1961].

¹⁰ H. PFEIFER, Z. Naturforschg. **17 a**, 279 [1962]. — R. SPERLING u. H. PFEIFER, Z. Naturforschg. **19 a**, 1342 [1964].

Wasser und Methylalkohol behandelt, die sich durch einen schwachen „Translationsanteil“ an der vorwiegend durch Ausdrücke der Art (9) beschriebenen Gesamtrelaxationsrate auszeichnete¹⁰. Bei Lösungen freier Radikale kann man dagegen von einer zur Hauptsache translatorischen Relaxation ausgehen, und es stellt sich die Frage, inwieweit mögliche „Rotationsanteile“ Einfluß besitzen. Sofern sich eine einheitliche Relaxationszeit ausbildet, läßt sich auch ϱ aus Anteilen „translatorischer“ und „rotatorischer“ Spektralfunktionen zusammensetzen. Nach (5) folgt dann ($J_A = 0$),

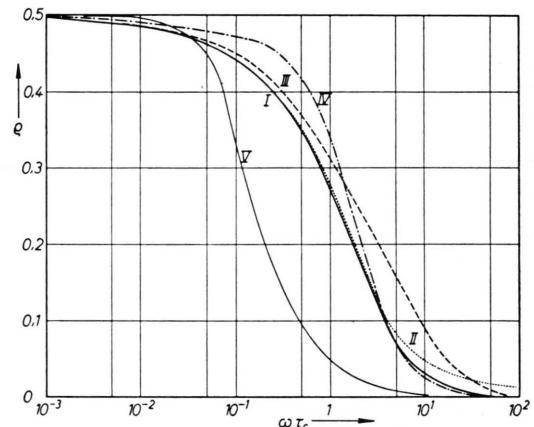


Abb. 1. Theoretische Frequenzabhängigkeit des Kern-Elektronen-Kopplungsparameters nach (11) für einige Spezialfälle: reine Translation (I), $R=1$ und $\tau_r/\tau_c=0,01$ (II), $R=1$ und $\tau_r/\tau_c=0,1$ (III), $R=1$ und $\tau_r/\tau_c=1$ (IV), $R=1$ und $\tau_r/\tau_c=10$.

2. Experimentelles

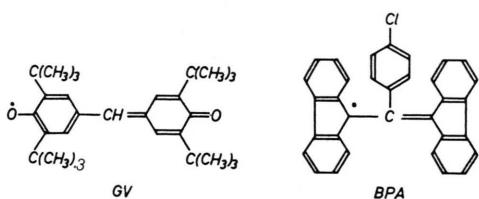
Zur experimentellen Bestimmung von ϱ wurde nach (1) P/P_0 durch Protonenresonanzmessungen in An- und Abwesenheit des die Elektronenresonanz anregenden Hochfrequenzfeldes H_{1e} ermittelt. Aus Messungen bei verschieden starkem H_{1e} wurde auf $s=1$ extrapoliert. f wurde jeweils nach (2) für die gleiche Frequenz und Temperatur wie P/P_0 gemessen¹¹. Die Kern-Elektronen-Doppelresonanzspektro-

¹¹ Für die Durchführung der Spin-Echo Relaxationszeit-Messungen danken wir Herrn V. PRINTZ.

meter und Einzelheiten der Meßtechnik sind an anderer Stelle beschrieben worden¹². Spektrometer für folgende Magnetfelder und Meßfrequenzen wurden verwendet: 15,3 Gauß⁶ (Elektronenresonanz 44 MHz, Protonenresonanz 65 kHz), 175 Gauß¹³ (493 MHz, 750 kHz), 1070 Gauß¹ (3,0 GHz; 4,5 MHz) und 3230 Gauß² (9,0 GHz; 13,7 MHz). Alle Messungen erfolgten bei fünf bzw. sechs fest eingestellten Temperaturwerten. Die Fehlergrenze für ϱ beträgt etwa $\pm 5\%$.

Die Viskositäten wurden in einem OSTWALDSchen Kapillarviskosimeter aus der Durchflußgeschwindigkeit durch eine Kapillare bestimmt. Die Eichung erfolgte mit einer Flüssigkeit bekannter Viskosität. Die Viskosimeter befanden sich dabei in einem durchsichtigen DEWAR-Gefäß und waren von einer Kühlflüssigkeit umgeben, die die gewünschte Temperatur besaß. Zwischen den reinen Flüssigkeiten und den Radikallösungen konnten keine meßbaren Unterschiede in der Viskosität festgestellt werden.

Um die Relaxationszeit der elektrischen Dipolorientierung τ_D zu bestimmen, wurde die Frequenzabhängigkeit der komplexen Dielektrizitätskonstanten $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ gemessen. Hierzu wurden die dielektrischen Grenzdaten ϵ_0 und ϵ_∞ ermittelt, und zwar ϵ_0 bei 50 kHz, während für ϵ_∞ die übliche Approximation über den Brechungsindex benutzt wurde. Des weiteren standen im Mikrowellengebiet noch Meßapparaturen bei den Frequenzen 9,37 GHz und 19,4 GHz zur Verfügung. Die bei diesen Frequenzen verwendete Methode zur Bestimmung der komplexen DK ist ähnlich der von POLEY angegebenen¹⁴. Man variiert die Flüssigkeitssäule eines metallisch abgeschlossenen Hohlrohres und kann durch Ausmessen des vor dieser Meßzelle ausgebildeten Stehwellenfeldes die jeweiligen komplexen Eingangs-Widerstände der Zelle bestimmen, über die sich dann ϵ^* berechnen läßt.



Zur Untersuchung dienten Diäthyläther (DE), $C_2H_5-O-C_2H_5$ und Diäthoxyäthan (DEE), $C_2H_5-O-C_2H_4-O-C_2H_5$ sowie freie Radikallösungen dieser Verbindungen. Bei den Radikalmolekülen handelte es sich um Galvinoxyl (GV) und Bisphenol-p-chlorphenylallyl (BPA)

Die Flüssigkeiten wurden sorgfältig gereinigt, fraktioniert destilliert, und für die magnetischen Messungen in der üblichen Weise entgast.

3. Meßergebnisse für ϱ und Diskussion

Die bei den vier Frequenzen und fünf verschiedenen Temperaturen in GV/DE-Lösungen gemessenen ϱ -Werte sind als Meßpunkte in Abb. 2 dargestellt. Der Vergleich mit der Theorie (11) hat davon auszugehen, daß die Parameter R , τ_c und τ_r unbekannt sind und erst aus den Meßdaten ermittelt werden müssen. Wenn man annimmt, daß die vorher abgeschätzte Größenordnung $R = 1$ richtig ist, reduziert sich diese Aufgabe auf einen Vergleich der Meßpunkte mit den in Abb. 1 dargestellten Kurven oder Zwischenkurven. Da das Verhältnis τ_r/τ_c sich höchstwahrscheinlich stark mit der Temperatur ändert, sollte — sofern die Voraussetzungen von Abschn. 1 richtig sind — zumindest für eine Temperatur eine der Kurven I bis V die Meßpunkte beschreiben.

Alle fünf Meßpunktserien entsprechen am besten dem theoretischen Verlauf I. Bei hohen Temperaturen ist allerdings der Abfall der dynamischen Protonenpolarisation auch für hohe Frequenzen so gering, daß eine Unterscheidung zwischen I, II und III im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht möglich ist. Wenn aber ein meßbarer Rotationsanteil vorhanden wäre, sollte sich dieser bei tiefen Temperaturen mindestens ebenso stark auswirken, da man für die Rotation der relativ großen Komplexe kaum eine geringere Aktivierungsenergie als für die Translation der einzelnen Moleküle erwarten sollte.

Bei den BPA/DEE-Lösungen besitzen die bei sechs verschiedenen Temperaturen ermittelten Meßpunkte, Abb. 3, insofern einen höheren Aussagewert, als der Abfall im untersuchten Frequenzbereich schneller als bei DE erfolgt. Der Vergleich mit den Kurven von Abb. 1 spricht auch hier eindeutig für die „reine Translationskurve“ I.

¹² Für die Durchführung von Doppelresonanzmessungen danken wir den Herren J. SCHINDLER und H. GRÜTZEDIEK.
¹³ H. GRÜTZEDIEK, K. D. KRAMER u. W. MÜLLER-WARMUTH, Rev. Sci. Instrum. 1965, im Druck.

¹⁴ S. ROBERTS u. A. v. HIPPEL, J. Appl. Phys. 17, 610 [1946]. — G. E. CROUCH, J. Chem. Phys. 16, 364 [1948]. — J. PH. POLEY, Thesis, Delft 1955.

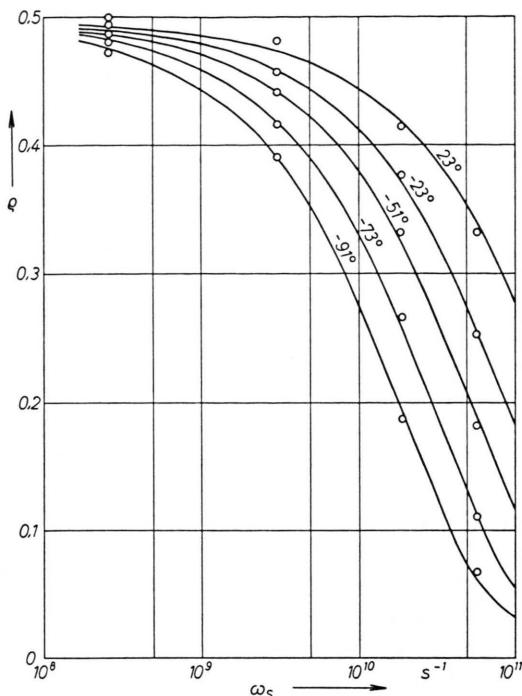


Abb. 2. Meßergebnisse der Frequenzabhängigkeit der dynamischen Protonenpolarisation in GV/DE-Lösungen. Die ρ -Werte wurden nach der im Text beschriebenen Methode ermittelt. Die (nicht eingezzeichneten) mittleren Fehler der Einzelmessung betragen etwa 5%. Die Messungen erfolgten an $3,1 \cdot 10^{-2}$ -molaren Radikallösungen. Die eingezzeichneten Kurven entstanden durch möglichst gute Anpassung der Verläufe I (Abb. 1) an die Meßpunkte.

Übereinstimmend läßt sich für beide Lösungen folgern, daß der für die Zeitabhängigkeit der Dipolwechselwirkungen entscheidende Bewegungsmechanismus die voneinander unabhängige freie Diffusion der einzelnen Moleküle ist. Es lassen sich auch die Grenzen dieser Aussage angeben. Der Beobachtung entgegen würden Rotationsbewegungen, deren Korrelationszeit τ_r im ganzen Temperaturbereich wesentlich kleiner als $0,01 \tau_c$ ist. Dieser Fall erscheint physikalisch unwahrscheinlich. Weiter würden sich im Frequenzgang der dynamischen Polarisation Rotationsanteile mit $R \ll 1$ um so weniger auswirken, je kleiner das τ_r/τ_c -Verhältnis ist. Da jedoch die Messungen in allen Fällen bei (der in erster Näherung sicher gültigen) Annahme einer translatorischen Diffusion d -Werte lieferten, die kleiner als die Summe der beteiligten Molekülradien waren, kann b in Solvatkomplexen kaum größer als d sein. Das aber wäre nach (11 c) bei $R \ll 1$ der Fall. — Während also in Radikallösungen von DE und DEE der translatorische Diffusionsansatz weiterhin als

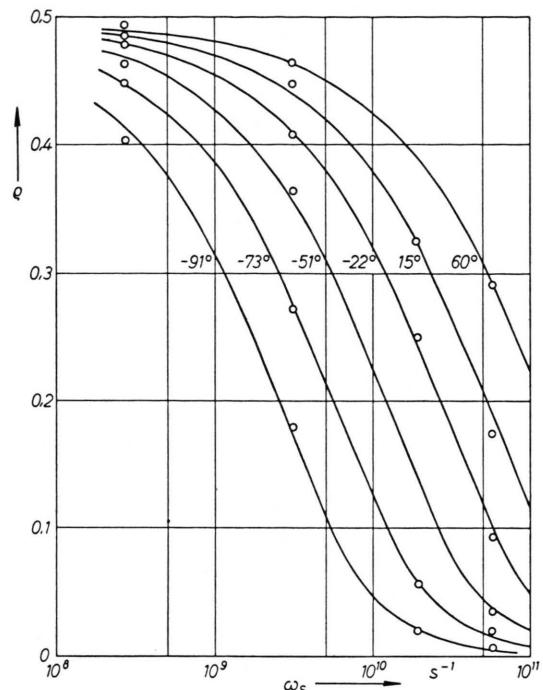


Abb. 3. Meßergebnisse der Frequenzabhängigkeit der dynamischen Protonenpolarisation in BPA/DEE-Lösungen. Die mittleren Fehler der Einzelmessung betragen etwa 5%. Die Messungen erfolgten an $0,95 \cdot 10^{-2}$ -molaren Radikallösungen. Die eingezzeichneten Kurven entstanden durch möglichst gute Anpassung der Verläufe I (Abb. 1) an die Meßpunkte.

die beste Approximation zur Beschreibung von Relaxation und dynamischer Kernpolarisation anzusehen ist, können die bei Toluol beobachteten Abweichungen² durch (11 b) erklärt werden. Das soll im Zusammenhang mit Kernrelaxationsuntersuchungen in einer nachfolgenden Arbeit gezeigt werden¹⁵.

In den Abb. 2 und 3 sind die theoretischen Kurvenverläufe so gut wie möglich durch die Meßpunkte gelegt worden. Daraus ergibt sich für jede Temperatur eine Korrelationszeit τ_c . Die τ_c -Werte sind in Abb. 4 als Funktion von $1/T$ (T = absolute Temperatur) dargestellt. Sie folgen in beiden Fällen einem einfachen Aktivierungsgesetz, was eine weitere Stütze für die vorher diskutierten Folgerungen bedeutet. Die Aktivierungsenergien betragen $(2,2 \pm 0,1)$ kcal/Mol (DE) und $(3,0 \pm 0,1)$ kcal/Mol (DEE).

Schließlich wurden die in die theoretische Beschreibung eingehenden minimalen Spinabstände d bestimmt. Dazu wurden die zur Messung von f so-

¹⁵ G. J. KRÜGER U. W. MÜLLER-WARMUTH, in Vorbereitung.

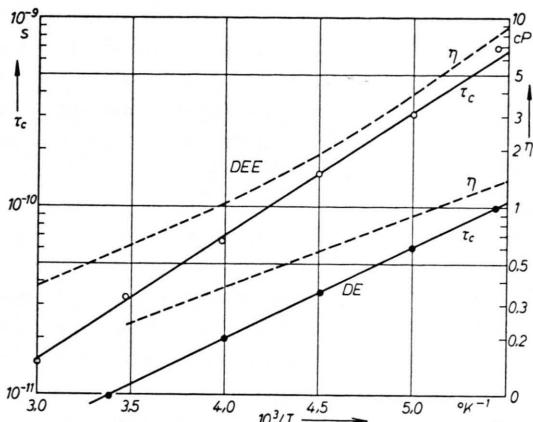


Abb. 4. Korrelationszeiten τ_c , die bei den einzelnen Temperaturen zu den in Abb. 2 und 3 eingezeichneten Kurvenverläufen gehören, sowie Meßwerte der Viskosität η .

wieso erforderlichen Relaxationszeitmessungen herangezogen und

$$1/T_1' = 1/T_1 - 1/T_{10}$$

gebildet. Aus den Meßwerten wurde das Produkt $\varrho \cdot (1/N_S T_1')$ bestimmt, für das nach Abschn. 1 mit

$$1/T_1' = w_0 + 2 w_1' + w_2$$

gilt

$$\varrho \cdot N_S T_1' = 6\pi \gamma_S^2 \gamma_I^2 \hbar^2 (\tau_c/d^3) \cdot f(\omega_S \tau_c). \quad (12)$$

Die Auswertung von (12) führte mit den Meßwerten für ϱ , $1/T_1'$ und τ_c zu frequenz- und temperaturunabhängigen Ergebnissen für d^3 . Daraus folgt $d = (4,3 \pm 0,1) \text{ Å}$ (DE) und $d = (4,8 \pm 0,2) \text{ Å}$ (DEE).

4. Dielektrische Messungen

Zum Vergleich mit den Korrelationszeiten der Bewegung und deren Temperaturabhängigkeit wurden – wie in 2. bereits besprochen – die Relaxationszeiten für die Orientierung der elektrischen Dipolmomente der DE- und der DEE-Moleküle bestimmt.

Diäthyläther (DE)

Die Meßergebnisse für ε_0 , ε_∞ , ε' und ε'' sind in Tab. 1 eingetragen. Über die Grenzdaten ε_0 und ε_∞ lässt sich unter Benutzung der gemessenen Dichte $\varrho_{(20,4)} = 0,7135 \text{ g/cm}^3$ das elektrische Dipolmoment

nach ONSAGER¹⁶ berechnen. Es ergibt sich temperaturabhängig zu 1,45 D. Zur Untersuchung des dielektrischen Relaxationsverhaltens wurde die Absorptionsgröße ε''/S ($S \equiv \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$) gegen die Wellenlänge λ_0 aufgetragen. Die Meßwerte (Abb. 5 zeigt für zwei Temperaturen Beispiele) sind Punkte einer DEBYE-Kurve, die für eine einheitliche Relaxationszeit gilt.

t $^\circ\text{C}$	ε_0	$\lambda_0 = 32,00 \text{ mm}$		$\lambda_0 = 15,37 \text{ mm}$		ε_∞	τ_D ps
		ε'	ε''	ε'	ε''		
-50	5,85	5,13	1,21	4,65	1,86	1,950	6,00
-40	5,56	5,00	1,03	4,54	1,61	1,935	5,20
-30	5,36	4,92	0,830	4,50	1,41	1,920	4,30
-20	5,15	4,80	0,750	4,47	1,25	1,905	4,02
-10	4,95	4,65	0,655	4,43	1,14	1,890	3,71
0	4,75	4,56	0,535	4,33	0,945	1,875	3,18
+10	4,55	4,30	0,435	4,26	0,810	1,860	2,81
+20	4,36	4,14	0,330	4,10	0,675	1,845	2,44
+30	4,16	3,97	0,285	3,93	0,565	1,830	2,12

Tab. 1. Die Meßwerte ε_0 , ε' , ε'' und ε_∞ in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz und die aus ihnen gewonnenen Relaxationszeiten τ_D des Diäthyläthers.

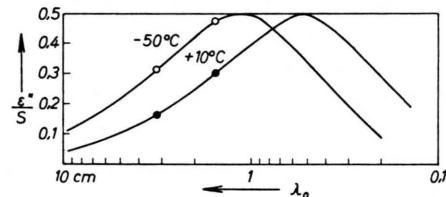


Abb. 5. Die DEBYE-Kurven für $+10^\circ\text{C}$ (●) und -50°C (○), aus denen beim Diäthyläther die kritischen Wellenlängen und Relaxationszeiten gewonnen wurden.

Mit Hilfe der Dispersions- und Absorptionsgrößen kann man zusätzlich die COLE-Kreise¹⁷ in die ε' , ε'' -Ebenen einzeichnen. Dabei liegen alle Meßpunkte auf Halbkreisen, deren Mittelpunkt sich auf der Abszisse befinden. Auch das weist auf eine einheitliche Relaxationszeit hin. Über beide Darstellungen wurden die gleichen Relaxationszeiten τ_D gewonnen, die in Tab. 1 eingetragen sind. Die Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit zwei Meßpunkten von SMYTH¹⁸, der bei $+4^\circ\text{C}$ und 25°C ebenfalls eine einheitliche Relaxationszeit gefunden hat.

Diäthoxyäthan (DEE)

Die dielektrischen Meßergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt. Mit Hilfe der Dichte $\varrho_{(15,4)}$

¹⁶ W. ONSAGER, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1486 [1936].

¹⁷ K. S. COLE u. R. H. COLE, J. Chem. Phys. **9**, 341 [1941]. — D. W. DAVIDSON u. R. H. COLE, J. Chem. Phys. **12**, 1484 [1951]. — R. H. COLE, J. Chem. Phys. **23**, 493 [1955].

¹⁸ G. B. RATHMANN, A. J. CURTIS, P. L. McGEE u. P. C. SMYTH, J. Chem. Phys. **25**, 413 [1956].

$= 0,8352 \text{ g/cm}^3$ wird wieder das elektrische Dipolmoment berechnet, das sich hier als von der Temperatur abhängig erweist. Es steigt von 1,38 D bei -50°C auf 1,51 D bei $+30^\circ\text{C}$ an. Dies deutet auf eine Flexibilität des Moleküls hin, die sich auch in der elektrischen Dipolorientierung durch ein Relaxationsspektrum zeigen kann.

t $^\circ\text{C}$	ϵ_0	$\lambda_0 = 32,00 \text{ mm}$		$\lambda_0 = 15,37 \text{ mm}$		ϵ_∞
		ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	
-50	4,64	2,88	0,570	2,58	0,452	2,020
-40	4,52	2,89	0,640	2,61	0,546	2,005
-30	4,40	2,91	0,680	2,64	0,590	1,990
-20	4,28	3,03	0,765	2,66	0,648	1,975
-10	4,17	3,05	0,862	2,71	0,716	1,960
0	4,07	3,14	0,855	2,74	0,712	1,945
+10	3,97	3,26	0,796	2,76	0,685	1,930
+20	3,90	3,33	0,740	2,79	0,670	1,915
+30	3,84	3,39	0,695	2,81	0,625	1,900

Tab. 2. ϵ_0 , ϵ' , ϵ'' und ϵ_∞ in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz des Diäthoxyäthans.

Trägt man wieder ϵ''/S über λ_0 auf, so erhält man hier keine DEBYE-Kurven, d. h. das Relaxationsverhalten ist nur mit mehreren Relaxationszeiten zu beschreiben. Um erste Aufschlüsse über das Relaxationszeit-Spektrum zu erhalten, wurden die Meßergebnisse wieder in der ϵ' , ϵ'' -Ebene dargestellt. Beispiele für $+10^\circ\text{C}$ und -50°C zeigt Abb. 6.

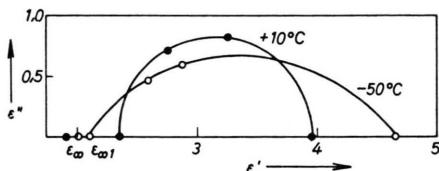


Abb. 6. Die COLE-Kreise für Diäthoxyäthan bei den Temperaturen von $+10^\circ\text{C}$ (●) und -50°C (○).

Wie auch bei allen anderen Temperaturen stellt man hierbei fest, daß für ein erstes langwelliges Absorptionsgebiet, das mit den benutzten Meßfrequenzen gerade erfaßt wird, immer $\epsilon_{\infty 1} > n_D^2$ gilt. Es muß daher beim DEE noch ein weiteres Relaxationsgebiet mit kürzeren Relaxationszeiten geben, über das man jedoch nur durch Messungen im unteren Millimeterwellenbereich nähere Aussagen erhält.

Aber auch zu dem aufgrund unserer Meßergebnisse abgespalteten ersten längerwelligen Absorptionsgebiet gehört nur im Temperaturintervall von $0^\circ - 30^\circ\text{C}$ eine einheitliche Relaxationszeit, die man der rotatorischen Bewegung des ganzen Moleküls zuordnen wird. Nur bei diesen Temperaturen liegen

nämlich die Meßpunkte (Abb. 6) auf einem COLE-Kreis mit dem Zentrum auf der ϵ' -Achse. Die aus diesen Kreisen gewonnenen Werte sind in Abb. 8 als schwarze Punkte eingezeichnet. Unterhalb von -10° ist durch die Meßpunkte nur ein COLE-Kreis zu ziehen, dessen Zentrum unterhalb der Abszisse liegt. Danach tragen bei diesen Temperaturen selbst zu dem ersten langwiggigen Absorptionsbereich schon molekulare Vorgänge mit unterschiedlichen Relaxationszeiten bei. Über die molekularen Einzelprozesse sind dabei aufgrund der bisherigen Messungen keine weiteren Aussagen möglich. Aus dem erhaltenen COLE-Kreis kann man lediglich eine mittlere Relaxationszeit dieses Gebietes angeben, die nur unter Vorbehalt gemeinsam mit Werten von oberhalb 0°C in einer Diskussion verwendet werden kann.

5. Diskussion

Die durch die Korrelationszeit τ_c , die dielektrische Relaxationszeit τ_D und die makroskopische Viskosität η beschriebenen Bewegungsvorgänge sollen anhand der Gleichung von EYRING¹⁹

$$\tau = \frac{h}{kT} \exp(\Delta U/RT - \Delta S/R) \quad (13)$$

verglichen werden, indem $\ln(\tau T)$ gegen $1/T$ aufgetragen wird (Abb. 7 und 8). Die Aktivierungsenergie ΔU entspricht den Potentialschwellen, die das Molekül bei Platzwechselprozessen zu überwinden hat. Die Aktivierungsentropie ΔS ist mit der Zahl der Ordnungszustände in der Flüssigkeit in Zusammenhang zu bringen. Die Linearität der Verläufe von $\tau_c T$ und η bei Äther (Abb. 7) weist darauf hin, daß diese Größen einem einheitlichen Bewegungsmechanismus zugeschrieben werden dürfen, was für τ_c schon nach Definition gelten sollte. Für $\tau_D T$ gilt diese Aussage ebenfalls, wenn man eine etwas größere Streuung der einzelnen Meßpunkte in Rechnung stellt. Die Aktivierungsenergien betragen in dieser Darstellung $\Delta U(\tau_c T) = (1,8 \pm 0,1)$ kcal/Mol, $\Delta U(\eta) = (1,75 \pm 0,05)$ kcal/Mol und $\Delta U(\tau_D T) = (1,3 \pm 0,1)$ kcal/Mol.

Diäthoxyäthan besitzt ein komplizierteres Bewegungsverhalten. Außer $\tau_D T$ ist auch η in Abb. 8 keine Gerade, was auf die Beteiligung mehrerer Mechanismen hinweist. Nur für $\tau_c T$ läßt sich eine einheitliche Aktivierungsenergie $\Delta U(\tau_c T) = 2,5$

¹⁹ H. EYRING, J. Chem. Phys. 4, 283 [1936]. — S. GLASSTONE, K. LAIDLER u. H. EYRING, Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, London 1941.

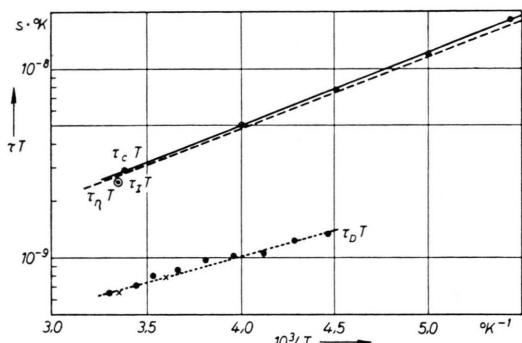


Abb. 7. Die Temperaturabhängigkeit von $\tau_c T$ und $\tau_D T$ sowie $\tau_\eta T$ und $\tau_I T$ für Diäthyläther, \times τ_D -Meßwerte von SMYTH.

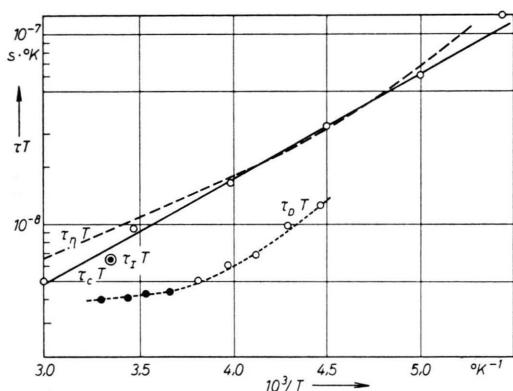


Abb. 8. Die Temperaturabhängigkeit von $\tau_c T$, $\tau_D T$, $\tau_\eta T$ und $\tau_I T$ für Diäthoxyäthan.

$\pm 0,1$ kcal/Mol angeben. Das ist als gewisse Bestätigung für die Gültigkeit der Folgerungen von Abschn. 3 zu werten.

In der Literatur sind viele Versuche gemacht worden, η und τ_D miteinander in Beziehung zu setzen. Als spezielles Modell diente dazu meist der Ansatz von DEBYE, das polare Molekül durch eine starre Kugel zu ersetzen, die im Medium der Viskosität η statistisch rotiert. Die resultierende Beziehung

$$\tau_D = 3 \eta V / (k T) , \quad (14)$$

in der V das Volumen des Moleküls bedeutet, liefert im allgemeinen zu große τ_D . Um den richtigen Wert zu erhalten, hat man versucht, formal kleinere Volumina einzuführen, was nicht unvernünftig erscheint, wenn die Dipolorientierung vorwiegend durch Rotation um eine längere Kettenmolekülachse erfolgt. Ein anderer Versuch, in (14) anstatt der meßbaren makroskopischen Viskosität einen (kleinen) Mikroviskositätskoeffizienten einzuführen, be-

deutet physikalisch gerade das, worauf die vorliegenden Ergebnisse hinweisen: Die makroskopische Viskosität enthält nicht nur den inneren Reibungswiderstand gegen Rotation, sondern vor allem auch den (größeren) gegen Translation der Moleküle.

Bei der Einbeziehung von τ_c in den Vergleich bleibt zu bedenken, daß sich τ_c nach (6) auf die translatorische Diffusion von zwei verschiedenen Molekülen bezieht. Wenn man den Einfluß der Molekülgröße auf die Diffusion durch den Ansatz

$$D_I/D_S = \sqrt[3]{V_S/V_I}$$

(V_S Volumen des Radikal-, V_I des Lösungsmittelmoleküls) berücksichtigt, und für den Diffusionskoeffizienten die Beziehung von STOKES-EINSTEIN

$$D_I = k T / (6 \pi \eta a_I) \quad (15)$$

benutzt, so folgt für den effektiven Diffusionskoeffizienten in (6)

$$D = \frac{1}{2} D_I (1 + \sqrt[3]{V_I/V_S}) = \frac{k T}{6 \eta} \frac{1 + \sqrt[3]{V_I/V_S}}{\sqrt[3]{6 \pi^2 V_I}} . \quad (16)$$

Der „starre Kugelmolekühradius“ a_I ist darin durch das Molekylvolumen V_I ausgedrückt, da dieses relativ gut bekannt ist. Die durch (16) und (6) hergestellte Beziehung zwischen Viskosität und Korrelationszeit ist in den Abb. 7 und 8 als τ_η eingetragen, wobei für η die Meßwerte von Abb. 4 und für d^2 die in 3 angegebenen Daten eingesetzt sind. Die Molekylvolumina sind aus den STUART-BRIEGLBESCHEN Kalottenmodellen zu $V_I = 56,3 \text{ \AA}^3$ (DE), $V_S = 311,3 \text{ \AA}^3$ (GV), $V_I = 85,2 \text{ \AA}^3$ (DEE) und $V_S = 305,6 \text{ \AA}^3$ bestimmt worden. Eine weitere Möglichkeit zur Prüfung von (16) und zur Diskussion der Ergebnisse bietet die unabhängige Messung von D_I . Bei einer Temperatur von 25°C ergaben sich²⁰

für DE : $D_I = (4,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$,

für DEE : $D_I = (2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Diese Meßpunkte wurden unter Anwendung des ersten Teils von (16) und bei Benutzung von (3) mit den experimentellen d -Werten als $\tau_I T$ in die Abb. 7 und 8 eingetragen.

Die Ergebnisse für Diäthyläther (Abb. 7) weisen darauf hin, daß alle τT durch einfache Bewegungsvorgänge der Moleküle erklärt werden können.

²⁰ Herrn Prof. Dr. H. PFEIFER, Universität Leipzig, sind wir für die freundlicherweise mit einer Kernresonanz-Impulsmethode durchgeführten Messungen der Selbstdiffusions-Koeffizienten zu ganz besonderem Dank verpflichtet.

Während $\tau_c T$ einer Translationsdiffusion zugeordnet werden kann, charakterisiert $\tau_D T$ die Rotationsdiffusion der Moleküle. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß τ_D kleiner ist und auch eine geringere Aktivierungsenergie besitzt; denn zur Rotation braucht man sicher weniger Energie als zur Verschiebung des gleichen Moleküls. Die Viskosität schließlich erweist sich als im engen Zusammenhang mit der translatorischen Diffusion stehend. Daß η die gleiche Aktivierungsenergie wie $\tau_c T$ hat, und daß (16) zu einer so überraschend guten Übereinstimmung in den Verläufen führt, dürfte mit einiger Sicherheit für den gleichen Mechanismus sprechen.

Diäthoxyäthan ist von Natur aus ein komplizierteres Molekül, und es verwundert nicht, wenn sich das in τ_D und η widerspiegelt (Abb. 8). Indessen neigt es ebenso wenig wie Äther zu Komplexbildungen mit gelösten Radikalen, und τ_c charakterisiert wiederum den einfachen translatorischen Diffusionsmechanismus der Moleküle, in Übereinstimmung mit Messungen des Selbstdiffusionskoeffizienten D_I : Trotz des uneinheitlichen Verlaufes von τ_η ist auch hier (16) im Mittel recht gut erfüllt. η dürfte dementsprechend wieder vorherrschend durch Molekültranslation bestimmt sein, wahrscheinlich mit einer geringen Rotationsbeimischung.

Ergebnisse an zwei speziellen Systemen haben gezeigt, daß die mit magnetischen und dielektrischen

Methoden gemessenen Korrelationszeiten verschiedenen Bewegungsformen zuzuordnen sind und sich daher gegenseitig ergänzen. Viskosität und Diffusionskoeffizient können die tatsächlichen Korrelationszeiten der translatorischen Diffusion außerordentlich gut approximieren, wenn man für d die experimentellen Werte einsetzt. Derartig einfache molekulophysikalische Interpretationen wie die Beziehung (15) stellen eine gute Näherung dar. (16) beschreibt den effektiven Diffusionskoeffizienten zur Berechnung von τ_c recht gut, wie auch die Auswertung von Daten zeigt, die an anderen Systemen gewonnen wurden. Es bleibt zu beachten, daß für d immer der Meßwert genommen werden sollte, da – im Gegensatz zu einer früheren Interpretation¹ – d systematisch kleiner als die Summe der effektiven Molekülradien ist. Während die Beschreibung der Translationsdiffusion durch die Bewegung von starren Kugeln im viskosen Medium also eine vernünftige Näherung bedeutet, erscheint es wenig sinnvoll, die gleiche Viskosität über den (15) entsprechenden Ansatz (14) mit τ_D in Beziehung zu setzen.

Herrn Prof. Dr. G. KLAGES vom Physikalischen Institut der Universität Mainz sind wir zu besonderem Dank für seine tätige Hilfe bei der Interpretation der dielektrischen Meßergebnisse verpflichtet.