

# Dielektrische Relaxation und Elektronenspinrelaxation von Eisen(III)acetylacetonat in verdünnter Lösung\*

W. Dietz, H. Kilp, W. Noerpel und M. Straßmann

Institut für Physik, Abt. Mikrowellenphysik, Universität Mainz

und

M. Stockhausen

Institut für Physikalische Chemie, Universität Münster

(Z. Naturforsch. 31a, 457–462 [1976]; eingegangen am 6. März 1976)

*Dielectric Relaxation and Electron Spin Relaxation of Ferric Acetylacetonate in Dilute Solutions*

The dielectric loss and electron spin resonance linewidth of ferric acetylacetone have been measured in dilute solutions of benzene, m- and p-xylene, mesitylene and carbon tetrachloride. Permittivity measurements were made at 10 frequencies in the microwave region (1.2 m to 1 mm wavelength), ESR measurement at 2 frequencies (X and Q band). The permittivity results show a broad non-Debye pattern, yielding a mean correlation time of about 4 ps. The ESR results yield a mean correlation time of about 3 ps. The parallelism between the results obtained by both methods is discussed in view of a common relaxation process, which is the transient deformation of the chelate system resulting from stochastic induction by neighbouring solvent molecules.

## Einleitung

Die dielektrische Relaxation in Flüssigkeiten liefert Informationen über mikroskopische, stochastische Bewegungsvorgänge, soweit sie mit der Fluktuation elektrischer Dipolmomente einhergehen. Zahlreiche Untersuchungen wurden – neben anderen – insbesondere zwei Problemkreisen gewidmet. Das ist einmal die rotatorische Bewegung von Molekülen mit permanentem elektrischem Moment, deren Behandlung auf Debye zurückgeht; ihre Untersuchung liefert speziell für Dipolmoleküle in unpolarer Umgebung Aussagen über die Dynamik der Wechselwirkung zwischen gelöstem Molekül und Lösungsmittelmolekülen. Zum zweiten ist in den letzten Jahren die durch Absorption im Submillimetergebiet nachweisbare dielektrische Relaxation der unpolaren Flüssigkeiten selbst in den Vordergrund des Interesses gerückt. Diese Ferninfrarot-(FIR)-Absorption röhrt von transienten, durch Wechselwirkung der Moleküle untereinander induzierten Momenten her; ihre Untersuchung ermöglicht demzufolge Aussagen über die Dynamik in der kompakten, reinen Flüssigkeit.

Eine Zwischenstellung wäre nun solchen Lösungen von unpolaren Molekülen in unpolaren Lö-

sungsmitteln zuzuweisen, in denen durch Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen transiente Momente messbarer Größenordnung in den *gelösten* Molekülen induziert werden. Ein Beispiel dafür stellen vermutlich die Metall-Acetylacetonate dar. Diese Chelatverbindungen sind in vielen Fällen symmetrisch aufgebaut und daher unpolär. Die dessen ungeachtet auftretende Mikrowellenabsorption ihrer Lösungen bei – im Vergleich zu rotatorischen Molekülbewegungen – ungewöhnlich hohen Frequenzen wurde deshalb gedeutet durch transiente, erst in Lösung vorkommende induzierte Momente<sup>1–4</sup>. Einer detaillierten Interpretation steht aber gegenwärtig noch die unvollständige Kenntnis des dielektrischen Absorptionsverhaltens im Wege.

Zur dielektrischen Absorption tragen allgemein zugleich ein struktureller und ein dynamischer Faktor bei. Der strukturelle Faktor ist durch das von den Eigenschaften des Gelösten abhängende mittlere Momentquadrat gegeben, der dynamische im Prinzip durch die Spektraldichtefunktion oder, gleichwertig damit, die Kenntnis der Absorptionskurve im ganzen Frequenzbereich. Eine vergleichbare Situation liegt im Fall der Elektronenspinresonanz vor. Die Ionen der Übergangsmetalle im S-Grundzustand ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) beispielsweise relaxieren infolge einer stochastisch modulierten Wechselwirkung 2. Ordnung, der Nullfeldaufspaltung (Zfs). Diese hängt mit der – fluktuierenden – Symmetrie des elektrischen Ligandenfeldes am Ort des Ions zusam-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Stockhausen,  
Institut für Physikalische Chemie, Schloßplatz 4, D-4400  
Münster.

\* Herrn Professor Dr. Gerhard Klages zum 60. Geburtstag gewidmet.



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.

men<sup>5</sup>. Der strukturelle Faktor ist hier durch das mittlere Quadrat des Zfs-Parameters ( $A^2$ ) gegeben, während der dynamische im Prinzip durch Relaxationszeit- oder Linienbreitenmessungen im ganzen Feld- bzw. Frequenzbereich zugänglich ist.

Die vorliegende Mitteilung möchte zur Kenntnis der Absorptionsvorgänge im Fall der erwähnten Acetylacetonat-Lösungen einen Beitrag geben. Dazu wird zunächst der Frequenzbereich der dielektrischen Messungen gegenüber den bisher bekannten erweitert und über das ganze Mikrowellengebiet ausgedehnt. Da zudem beim vermuteten Relaxationsmechanismus elektrische Momente kaum auftreten dürften ohne gleichzeitige Störung der elektrischen Felder am Zentralion, ist es in den relevanten Fällen, nämlich  $Mn(acac)_2$  und  $Fe(acac)_3$ , naheliegend, ergänzend auch die Elektronenspinrelaxation zu untersuchen<sup>6</sup>. Falls der vermutete Relaxationsmechanismus wirksam ist, sollten beide Methoden zu äquivalenten Ergebnissen führen.

### Experimentelles

Die Messungen wurden an  $Fe(acac)_3$  (99,9%) von Serva vorgenommen; die Lösungsmittel stammen von Merck und Baker. Neben dem genannten Präparat wurde ein weniger reines eines anderen Herstellers benutzt, um möglicherweise vorkommende Fehler durch polare Verunreinigungen zu erkennen, welche die dielektrischen Ergebnisse verfälschen könnten. Eine Meßreihe in benzolischer Lösung zeigte aber innerhalb der Fehlergrenzen sowohl Übereinstimmung zwischen beiden Präparaten als auch mit Literaturwerten<sup>3</sup>, so daß mit Einflüssen von Verunreinigungen nicht zu rechnen ist.

Neben  $Fe(acac)_3$  in verschiedenen Lösungsmitteln wurden zu Vergleichszwecken auch zwei  $Mn(acac)_2$ -Lösungen untersucht<sup>6</sup>.

**Dielektrische Messungen.** Gemessen wurde bei 20 °C der Imaginärteil der konzentrationsbezogenen Permittivität,  $\epsilon''/c$ , als Differenz zwischen Lösung (Konzentrationen  $c < 0,1 \text{ mol/l}$ ) und Lösungsmittel bei 10 verschiedenen Frequenzen, die dem Vakuumwellenlängenbereich von 1,2 m bis 1 mm entsprechen. Die Meßunsicherheit beträgt etwa 3% im Bereich der höchsten, bis zu 15% im Bereich der kleinsten vorkommenden Absorptionswerte und ist in letzterem Fall wegen der begrenzten Löslichkeit nicht zu verringern. An beiden Enden des benutzten Frequenzintervall es konnte auch  $\epsilon'$  gemessen werden. Außerdem wurden die statische DK ( $\epsilon_s$ ) und die Brechzahl ( $n_D$ ) bestimmt, um das effektive Dipolmoment auch unabhängig von den Absorptionsmessungen ermitteln zu können.

**Magnetische Messungen.** Für ESR-Messungen standen 2 Frequenzen (X- und Q-Band) zur Verfügung. Zur Charakterisierung der Ergebnisse werden aus den bei beiden Frequenzen gemessenen, auf unendliche Verdünnung extrapolierten Linienbreiten zwei Parameter entnommen: Eine unter Voraussetzung einer Debyeschen Spektraldichtefunktion berechnete, als  $\tau_{XQ}$  bezeichnete Korrelationszeit<sup>7</sup> und der effektive Zfs-Parameter  $A^2$ .

### Ergebnisse

Die Frequenzabhängigkeit der konzentrationsbezogenen Permittivität ist in den benutzten Lösungsmitteln Benzol, 1,3-Dimethylbenzol, 1,4-Dimethylbenzol, 1,3,5-Trimethylbenzol und Tetrachlorkohlenstoff nahezu gleich. Für drei der Lösungsmittel sind die Ergebnisse in Abb. 1 wieder-

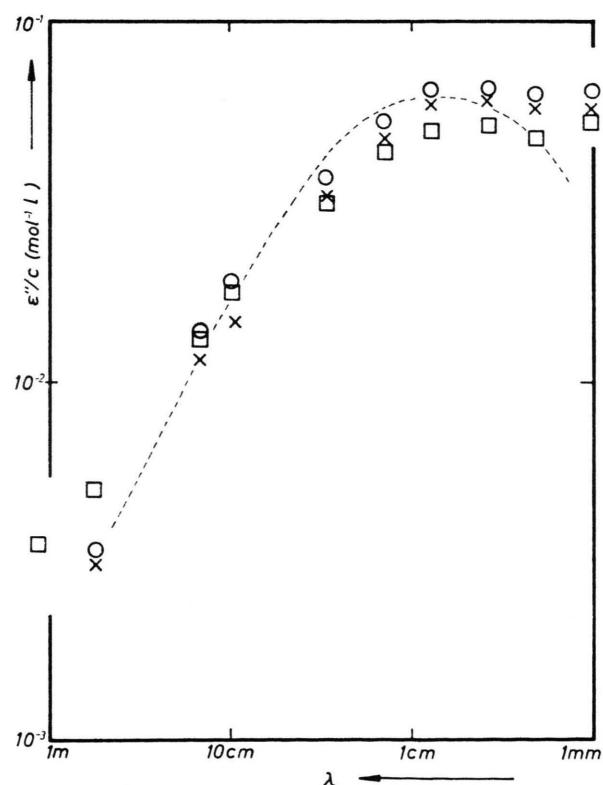


Abb. 1. Permittivität der Lösungen von  $Fe(acac)_3$  in Benzol ( $\circ$ ), 1,4-Dimethylbenzol ( $\times$ ) und 1,3,5-Trimethylbenzol ( $\square$ ). Gestrichelt: Fröhlich-Kurve mit  $\bar{\tau}=4,4 \text{ ps}$ ,  $p=3$ .

gegeben. Die Ergebnisse für die beiden Dimethylbenzole stimmen praktisch überein. Verschiedene Ansätze in Tetrachlorkohlenstoff ergeben im langwelligen Absorptionsbereich mitunter Differenzen

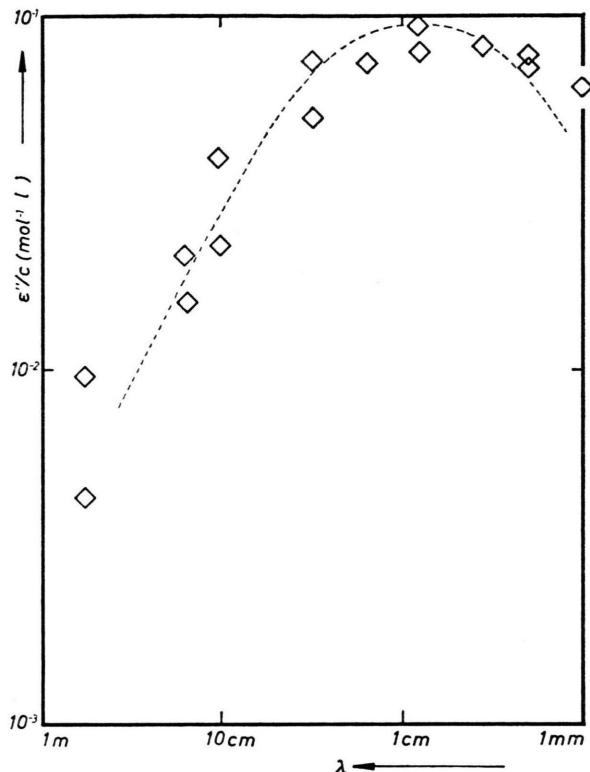


Abb. 2. Permittivität der Lösung von  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  in  $\text{CCl}_4$ . Gestrichelt: Fröhlich-Kurve mit  $\bar{\tau}=4,8$  ps,  $p=3$ .

(Abbildung 2). Bei ungefähr gleicher Form und Frequenzlage der Absorptionskurve findet man mit diesem Lösungsmittel eine um etwa 50% höhere Absorption als mit Benzol.

Die ESR-Spektren der  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ -Lösungen zeigen eine breite, praktisch Lorentz-förmige Linie. Die aus dem Linienbreitenvergleich formal gewonnenen Parameter  $\tau_{XQ}$  und  $|\mathcal{A}|$  enthält Tabelle 1. Dort ist auch das Lösungsmittel 1,2-Dimethylbenzol aufgeführt, mit dem sich dielektrische Messungen wegen seiner Eigenabsorption als zu unsicher erwiesen.

Tab. 1. Ergebnisse der ESR-Messungen an  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  in verschiedenen Lösungsmitteln.

	$\tau_{XQ}$ (ps)	$ \mathcal{A} $ ( $\text{cm}^{-1}$ )
Benzol	3,0	0,14
1,2-Dimethylbenzol	2,9	0,15
1,3-Dimethylbenzol	2,9	0,15
1,4-Dimethylbenzol	2,8	0,15
1,3,5-Trimethylbenzol	2,7	0,15
Tetrachlorkohlenstoff	3 ... 3,5	0,18

## Diskussion

Beschränken wir uns zunächst auf die dielektrischen Ergebnisse. Sie zeigen ein breites Absorptionsgebiet, das sich nicht durch eine Debye-Kurve, auch nicht durch eine symmetrische Kurve entsprechend einer Relaxationszeitverteilung etwa nach Fröhlich<sup>8</sup> beschreiben lässt. Für letzteres sind im wesentlichen die Meßergebnisse bei hohen Frequenzen verantwortlich. Die niederfrequente Seite allein kann versuchsweise durch eine Fröhlich-Kurve approximiert werden, ohne daß diesem formalen Vorgehen eine eigenständige physikalische Bedeutung beigelegt werden müßte. Diese Niederfrequenz-Approximation ergibt, für alle Lösungsmittel ungefähr übereinstimmend, mit einem Fröhlich-Parameter  $p \approx 3$  mittlere Relaxations-(Korrelations-)Zeiten  $\bar{\tau}$  von etwa 4 ... 5 ps (Abb. 1 and 2). Dieser Wert kann freilich den Relaxationsvorgang nur grob charakterisieren. Sicher ist lediglich, daß Prozesse mit wesentlich längeren Korrelationszeiten (wie sie für rotatorische Bewegungen des Komplexes zu erwarten wären) keine ins Gewicht fallende Rolle spielen können, weil der Realteil der Permittivität ( $\epsilon'$ ) sich bereits am langwelligen Ende des Untersuchungsintervales innerhalb der Fehlergrenzen nicht vom statischen Wert ( $\epsilon_S$ ) unterscheidet.

Als Ursache der Absorption scheiden — neben rotatorischen Prozessen — wegen der fehlenden Leitfähigkeit auch Beiträge freier Ionen aus. Diese und andere, in der Literatur bereits erörterte Argumente<sup>3, 4</sup> sprechen für die Annahme, daß die beobachtete Absorption mit intramolekularen Dipolmomenten zusammenhängt, wie sie bei einer vorübergehenden Verschiebung des Chelatgerüstes gegen das Zentralion infolge von „Stößen“ mit Lösungsmittelmolekülen auftreten können. Hier bleibt zu diskutieren, inwieweit diese Modellannahme mit den Ergebnissen der kombinierten dielektrischen und magnetischen Messungen verträglich ist. Der Zusammenhang zwischen dem mikroskopischen Prozeß und den makroskopischen Beobachtungsgrößen ist bekanntlich dadurch gegeben, daß — im Falle der dielektrischen Messungen — die Summe aller induzierten Einzelmomente eine fluktuierende makroskopische Polarisation mit gleichem statistischen Verhalten, also gleicher Spektraldichtefunktion ergibt<sup>9</sup>. Die Beobachtungsgröße  $\epsilon''$  ist mit ihrem dynamischen Faktor, dem Fluktuations-Dissipations-Theorem zufolge, dieser Spektraldichtefunktion,

multipliziert mit der Frequenz, proportional. Entsprechendes gilt für die magnetische Messung.

Zunächst ist zu fragen, ob die mittlere dielektrische Korrelationszeit für den vermuteten Prozeß von plausibler Größe ist. Wir nehmen dazu vereinfachend an, das induzierte elektrische Moment fluktuiere in einer Weise, die im wesentlichen die Statistik der Molekülbewegung in der ungestörten Flüssigkeit widerspiegelt. Dann wäre eine Korrelationszeit etwa von gleicher Größe wie die dielektrische Korrelationszeit der reinen Lösungsmittel zu erwarten. Der Mikrowellenausläufer der FIR-Absorption z. B. von reinem Benzol und  $\text{CCl}_4$  lässt sich näherungsweise als Debye-Kurve mit 1 ps Relaxationszeit beschreiben<sup>10</sup>. Das ist deutlich kürzer als die am  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  beobachtete Zeit. Möglicherweise könnte dieser Unterschied aber durch die Größe der gelösten Komplexe, verglichen mit Lösungsmittelmolekülen, bedingt sein. Während nämlich das in einem kleinen Molekül induzierte Moment eine Änderung erfahren kann durch Relativbewegungen des induzierenden Moleküls in allen drei Raumrichtungen, mögen bei sehr großen gelösten Molekülen weniger Freiheitsgrade effektiv sein. Die am Gelösten beobachtete Korrelationszeit sollte dann länger sein als die am Lösungsmittel selbst beobachtete. Nach vergleichbaren Befunden scheint eine solche Tendenz zu längeren Korrelationszeiten bei größeren Komplexen zu bestehen<sup>11</sup>. Andererseits könnte diese auch mit einer Verlangsamung der Bewegungsvorgänge zusammenhängen, wenn solvatationsähnliche Effekte auftreten. Die beobachteten Zeiten  $\bar{\tau}$ , die zudem lediglich als Schwerpunkt einer breiten Verteilung anzusehen sind, sprechen deshalb nicht von vornherein gegen die Annahme, daß die Momentfluktuationen im wesentlichen die Bewegung der „stoßenden“ Lösungsmittelmoleküle widerspiegeln.

Diese Annahme legt einen Zusammenhang der Korrelationszeit mit der Viskosität des Lösungsmittels nahe. Geht man von den Ergebnissen anderer Messungen aus<sup>11</sup>, so sollte allerdings bei den hier vorkommenden Viskositätsunterschieden nur eine geringe Verschiebung der Korrelationszeit zu erwarten sein, die noch innerhalb der Auswertungunsicherheit liegt. Angedeutet findet sich eine Viskositätsabhängigkeit im erwarteten Sinn bei den Vergleichsmessungen mit  $\text{Mn}(\text{acac})_2$ , wie Abb. 3 zeigt.

Die gemessene elektrische Spektraldichtefunktion reflektiert nur mittelbar die stochastische Molekülbewegung. Details der Wechselwirkung (z. B. Ab-

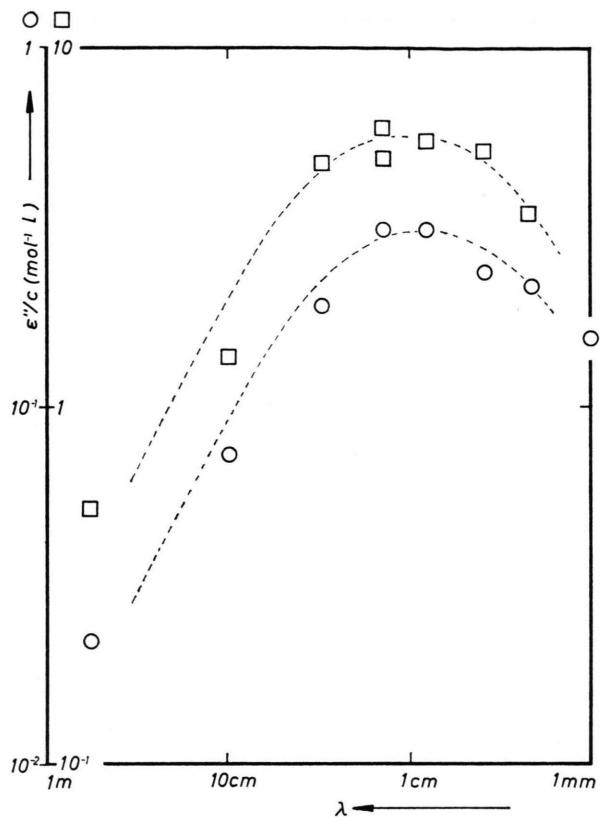


Abb. 3. Permittivität der Lösungen von  $\text{Mn}(\text{acac})_2$  in Benzol (○) und Dioxan (□). Gestrichelt: Fröhlich-Kurve mit  $\bar{\tau}=5,2$  ps bzw.  $6,2$  ps,  $p=3$ .

stands- und Winkelabhängigkeiten) werden sie modifizieren, womit sie von den molekularen Eigenschaften des Lösungsmittels wie des Gelösten zusätzlich abhängig wird. Wir betrachten diese Einflüsse, im Hinblick auf die nicht erheblichen Unterschiede im Absorptionsverhalten der einzelnen Lösungen, hier nur grob qualitativ.

Die Momentinduktion durch „Stöße“ bedeutet präzisiert eine Wechselwirkung mit den elektrischen Multipolfeldern der Lösungsmittelmoleküle. Mit den Details dieser induzierenden Felder kommen Lösungsmitteleigenschaften ins Spiel. So sind beispielsweise im Falle des unpolaren Benzols Quadrupolfelder (und solche höherer Ordnung) ins Auge zu fassen. Bei anderen Molekülen, wie Trimethylbenzol, sind dagegen Partialmomente vorhanden, die sich im Fernfeld kompensieren, während man in der Nähe auch mit Dipolanteilen rechnen muß. Daraus könnten Unterschiede sowohl im mittleren Betragsquadrat als auch in der Spektraldichtefunktion des induzierten Momentes resultieren, und zwar

auch bei gleicher stochastischer Bewegung beider Arten von Lösungsmittelmolekülen in der Nachbarschaft eines gelösten. Mit den hier für  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  benutzten Lösungsmitteln, die schwache Partialmomente haben, sind allerdings nur geringe Effekte zu erwarten. Der erstgenannte Einfluß mag beispielsweise in dem höheren  $\epsilon''/c$ -Maximum in  $\text{CCl}_4$  angedeutet sein. Wesentlich deutlichere Unterschiede werden mit  $\text{Mn}(\text{acac})_2$  beobachtet, wo der Maximalwert von  $\epsilon''/c$  bei Lösung in Dioxan etwa eine Größenordnung höher liegt als in Benzol (Abbildung 3). Die entsprechende Lösungsmittelabhängigkeit des effektiven Dipolmomentes zeigen auch andere Acetylacetone<sup>12</sup>. Es liegt nahe, hierfür die Dioxan-Partialmomente verantwortlich zu machen, deren induzierende Wirkung z. B. auch aus anderen dielektrischen Messungen (an Hydratkomplexen<sup>13</sup>) bekannt ist. — Der zweitgenannte Einfluß sollte sich dadurch äußern, daß Beiträge langer Reichweite tendenziell die niederfrequenten Anteile der Spektraldichtefunktion anheben. Diese Beobachtung wird an den Absorptionskurven reiner unpolarer Lösungsmittel tatsächlich gemacht<sup>14</sup>. In unserem Fall mag der etwas flachere Verlauf der langwelligen Flanke der Absorptionskurve bei Trimethylbenzol im Vergleich zu Benzol mit diesem Effekt zusammenhängen.

Die Eigenschaften des Gelösten dominieren beim Vergleich verschiedener Komplexe im gleichen Lösungsmittel. Im Modell hängt das induzierte Moment insbesondere von der Polarisierbarkeit des gelösten Komplexes und deren Anisotropie ab. Experimentell findet man, daß sich die Absorptionswerte beispielsweise von  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  (Abb. 1) und  $\text{Mn}(\text{acac})_2$  (Abb. 3) im gleichen Lösungsmittel Benzol beträchtlich im Betrag, daneben aber auch in der Frequenzabhängigkeit unterscheiden. Was die Frequenzabhängigkeit betrifft, so läßt das Induktionsmodell erwarten, daß durch die Nichtlinearität der Wechselwirkung hochfrequente Beiträge zum induzierten Moment entstehen, die im Spektrum der Molekülbewegung nicht enthalten sind. Damit mag generell die beträchtliche Breite der beobachteten Absorptionskurven zusammenhängen. Wenn der gelöste Komplex strukturiert ist, wird darüber hinaus die Nichtlinearität winkelabhängig, und die Absorptionskurve ist dann als Überlagerung von Anteilen mit verschiedener Frequenzabhängigkeit aufzufassen. Zumindest qualitativ ist daher verständlich, daß die verglichenen Komplexe auch dann Absorptionskurven verschiedener Form zeigen, wenn in beiden

Fällen die gleiche Statistik der Molekülbewegung zugrunde liegen sollte.

Das führt zu der Frage zurück, ob die Abtrennung eines Mikrowellengebietes von einem nicht genau erfaßten FIR-Gebiet im Falle des  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  physikalisch sinnvoll ist oder ob nicht die gesamte Absorptionskurve Ausdruck eines einheitlichen Relaxationsprozesses ist. Zugunsten des letzteren könnte außer obigen Bemerkungen auch die FIR-Absorption der reinen Lösungsmittel<sup>10, 15</sup> angeführt werden, die in gewisser Weise mit dem hochfrequenten Kurvenverlauf in Abb. 1 korrespondiert. Andererseits lassen sich auch Parallelen ziehen, die die Abtrennung eines selbständigen Gebietes nahelegen. So sind deutlich getrennte Absorptionsgebiete bei manchen reinen Flüssigkeiten zu beobachten<sup>10, 16</sup>. Dabei sind dann für das Mikrowellengebiet Korrelationszeiten von einigen ps charakteristisch, wie sie auch bei den vorliegenden Systemen gefunden werden. Diese Größenordnung beobachtet man auch bei anderen dielektrischen Prozessen, die mit Fluktuationen in der Umgebung eines gelösten Teilchens in Zusammenhang zu bringen sind<sup>11</sup>. Ein selbständiger Relaxationsprozeß im ps-Bereich ist daher nicht auszuschließen.

Somit sind die dielektrischen Ergebnisse — so weit sie wegen der Beschränkung auf den Mikrowellenbereich Schlüsse zulassen — zumindest in qualitativer Hinsicht mit dem Induktionsmodell vereinbar.

Betrachten wir nunmehr auch die ESR-Ergebnisse (Tabelle 1). Auffällig ist beim Vergleich zwischen verschiedenen Lösungsmitteln, daß sich unter den magnetisch gemessenen Korrelationszeiten — wie auch schon unter den dielektrisch gemessenen — keine nennenswerten Unterschiede zeigen. Zudem liegen die mit beiden Methoden bestimmten Zeiten nahe beieinander. Die gleiche Beobachtung wurde bereits früher am  $\text{Mn}(\text{acac})_2$  gemacht<sup>6</sup>. Sie vor allem stützt die Annahme, daß mit beiden Methoden selektiv der gleiche Prozeß, eben die transiente Verschiebung oder Deformation der Chelatringe, erfaßt wird, der sowohl mit dem Auftreten elektrischer Momente als auch mit Symmetriestörungen des Ligandenfeldes verknüpft ist. Hier ist auch auf die in fast allen Lösungsmitteln etwa gleichen effektiven Momente hinzuweisen, die mit den unter sich nahezu gleichen Zfs-Parametern korrespondieren. In  $\text{CCl}_4$  deutet sich eine gleichsinnige Abweichung an.

Beim Vergleich der aus dielektrischen und aus magnetischen Messungen erhaltenen Korrelationszeiten sind die Unsicherheiten der Auswertung zu berücksichtigen. Davon abgesehen gibt es auch Gründe, aus denen  $\bar{\tau}$  und  $\tau_{XQ}$  verschieden gefunden werden könnten, selbst wenn in beiden Experimenten der gleiche Relaxationsprozeß wirksam ist. Zum einen ist wiederum ein Struktureffekt möglich. Modellbetrachtungen<sup>5, 17</sup> ergeben, daß  $\tau_{XQ}$  etwas kürzer sein kann als die Korrelationszeit der Symmetriestörungen selbst, und zwar in Abhängigkeit von der Zahl äquivalenter Deformationen der Ligandenhülle. Dem entsprechen die experimentellen Werte, die  $\tau_{XQ}$  etwas kürzer als  $\bar{\tau}$  zeigen. Weiterhin könnten auch die Unterschiede der magnetisch gemessenen Korrelationszeiten strukturell bedingt sein, die Fe- und Mn-Komplexe trotz ähnlichem dielektrischem Verhalten aufweisen. [In benzolischer Lösung ist  $\tau_{XQ} = 3$  ps für  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ,  $\tau_{XQ} \approx 5$  ps für  $\text{Mn}(\text{acac})_2$ ,<sup>6</sup> wobei letzterer Wert allerdings weniger zuverlässig ist.]

Zum anderen wurde bei der Auswertung der magnetischen Messungen eine Spektraldichtefunktion vom Debye-Typ angenommen, die aber möglicher-

weise ebenfalls durch eine verflachte Funktion, etwa vom Fröhlich-Typ (mit Schwerpunkts-Korrelationszeit  $\bar{\tau}$ ) zu ersetzen wäre. Dann differiert  $\tau_{XQ}$  von  $\bar{\tau}$ , und zwar um so mehr, je mehr sich  $\bar{\tau}$  von  $(\omega_X \omega_Q)^{-1/2}$  ( $\approx 9$  ps) unterscheidet<sup>7</sup>. Die Richtung der Abweichung hängt modellmäßig zudem davon ab, ob die verflachte Funktion eine oder mehrere Spezies repräsentieren soll. Damit seien lediglich Einflußmöglichkeiten auf  $\tau_{XQ}$  angedeutet. Um Folgerungen zu ziehen, unterscheiden sich die mit beiden Methoden beobachteten Zeitkonstanten – unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit – zu wenig voneinander. Aber gerade dies ist im Sinne der Fragestellung ein positives Ergebnis.

Zusammenfassend kann damit wohl die Annahme, daß intramolekulare Momentfluktuationen in Acetylacetonaten durch elektrische Wechselwirkungen mit nahe benachbarten Lösungsmittelmolekülen induziert werden und qualitativ deren dynamisches Verhalten widerspiegeln, als durch die Meßergebnisse gestützt angesehen werden. Diese Chelatverbindungen stellen somit passive, den dielektrischen oder magnetischen Meßeffekt hervorbringende Sonden für Molekülbewegungen in ihrer Umgebung dar.

- <sup>1</sup> S. Dasgupta u. C. P. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5532 [1967].
- <sup>2</sup> E. N. Di Carlo u. R. E. Stronski, *Nature (London)* **216**, 679 [1967].
- <sup>3</sup> E. N. Di Carlo, R. E. Stronski u. C. E. Varga, *J. Phys. Chem.* **73**, 3433 [1969].
- <sup>4</sup> E. N. Di Carlo, E. Watson, C. E. Varga u. W. J. Chamberlain, *J. Phys. Chem.* **77**, 1073 [1973].
- <sup>5</sup> G. R. Luckhurst, in: *Electron Spin Relaxation in Liquids*, Plenum, New York 1972.
- <sup>6</sup> M. Stockhausen u. M. Strassmann, *Proc. 18. Ampere Congress, Nottingham 1974*, p. 535.
- <sup>7</sup> M. Stockhausen, *Z. Naturforsch.* **29a**, 1767 [1974].
- <sup>8</sup> H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics*, Clarendon, Oxford 1949, p. 94.
- <sup>9</sup> D. Kivelson u. P. Madden, *Mol. Phys.* **30**, 1749 [1975].
- <sup>10</sup> S. K. Garg, J. E. Bertie, H. Kilp u. C. P. Smyth, *J. Chem. Phys.* **49**, 2551 [1968].
- <sup>11</sup> W. Dietz, W. Noerpel u. M. Stockhausen, *Advan. Molec. Relaxation Processes* **7**, 307 [1975].
- <sup>12</sup> A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, Freeman, San Francisco 1963.
- <sup>13</sup> S. R. Gough, J. A. Ripmeester u. D. W. Davidson, *Can. J. Chem.* **53**, 2215 [1975].
- <sup>14</sup> S. Dasgupta u. C. P. Smyth, *J. Chem. Phys.* **60**, 1746 [1974].
- <sup>15</sup> G. J. Davies, J. Chamberlain u. M. Davies, *J. Chem. Soc. Faraday II* **69**, 1223 [1973].
- <sup>16</sup> U. Stumper, *Advan. Molec. Relaxation Processes* **7**, 189 [1975].
- <sup>17</sup> M. Rubinstein, A. Baram u. Z. Luz, *Mol. Phys.* **20**, 67 [1971].