

Dielektrische Verluste starrer polarer Moleküle in verdünnter Lösung bei Mikrowellen und im Fernen Infrarot

R. Delker und G. Klages

Institut für Physik, Universität Mainz

Z. Naturforsch. **36a**, 611–621 (1981); eingegangen am 4. April 1981

Dielectric Loss of Microwaves and Far Infrared Radiation by Rigid Polar Molecules in Dilute Solution

With regard to their Debye and Poley absorption the dielectric loss of twelve species of rigid polar molecules has been measured in very dilute solutions (n-heptane cyclohexane and decalin) at frequencies from 300 MHz to 5 THz. Within the limits of experimental error for t-butylchloride no Poley absorption is observed. Its $\epsilon''(\omega)$ plot may be fitted using the three-variable Mori formalism because ϵ'' finally decreases with the fifth power of frequency. The absorption data of all other dipole molecules cannot be fitted by a single Mori curve. Therefore we propose to separate the Debye absorption approximating the low frequency wing and the predominant loss region as done with t-butylchloride. In this way the dispersion step of the Poley absorption itself is obtained, and it is discussed according to the libration model. The observed step is too large in benzophenone only perhaps due to the fast orientation of a mesomeric moment by a ring twist. The Poley $\epsilon''(\omega)$ data are formally matched by one or two three-variable Mori curves, and the frequency behaviour of the dipole ensemble is discussed in terms of librations damped by soft collisions, using the absorption coefficient $\alpha(\omega)$.

Die Kenntnisse über die anormale Dispersion und Absorption von elektrisch polaren Flüssigkeiten, zuerst von Debye [1] als dielektrische Relaxation theoretisch behandelt und von Mizushima [2] an Alkoholen experimentell bestätigt, erweiterten sich danach entsprechend der Möglichkeit, kohärente Wellen immer höherer Frequenz herstellen und für dielektrische Untersuchungen heranziehen zu können. Dabei war es die Methode der verdünnten Lösung in unpolaren Lösungsmitteln [3], zunächst bei m-Wellen [4, 5] und später im Mikrowellengebiet [6–8], mit der versucht wurde, Aussagen über das Verhalten des Einzelmoleküls zu gewinnen, indem die Probleme des sog. inneren Feldes oder spezielle Dipol-Dipol-Wechselwirkung bis zur Bildung von Assoziationskomplexen ausgeschaltet wurden. Auf den Abfall der dielektrischen Verluste bei Sub-mm-Wellen konnte aber nur durch Extrapolation der Meßdaten bei mm-Wellen geschlossen werden. Letztere deuteten bereits auf den Ausläufer einer Zusatzabsorption hin [9], weil sie über der Kurve lagen, die man nach Debye an das gemessene Verlustmaximum anpaßt. Sie wird in der Literatur nach Poley benannt, der auf ihre Existenz aus dem Unterschied schloß, den er für die

Brechzahl einmal bei Extrapolation nach sehr hohen Frequenzen von Dispersionsmessungen mit Mikrowellen und zum anderen durch Messungen im sichtbaren Spektralbereich fand [10]. Nach Hill [11] wird die Poley-Absorption meist mit der Resonanz von stark gedämpften Drehschwingungen der polaren Moleküle in Zusammenhang gebracht, als Libration bezeichnet [12]. Außerdem sind dielektrische Verluste durch stoßinduzierte Dipole auch in unpolaren Lösungsmitteln [13] und der Einfluß von Trägheitskräften, von Debye für die Beschreibung der Verluste bei längeren Wellen nicht berücksichtigt, bei Sub-mm-Wellen von Bedeutung.

Das zuletzt aufgeführte Problem ist inzwischen durch den Mori-Formalismus [14] mit Methoden aus der Thermodynamik irreversibler Prozesse unter Heranziehung von Korrelations- und Gedächtnisfunktionen theoretisch behandelt worden. Andererseits bieten Molekularlaser und Fourierspektrometer die Möglichkeit, zuverlässige experimentelle Daten über den dielektrischen Verlust im fernen Infraspektralgebiet (FIR) zu gewinnen. Dem Vorgang in der IR-Spektroskopie folgend, wird dabei meist der Frequenzverlauf des Leistungsabsorptionskoeffizienten α diskutiert, bei dem – zumal im linearen Frequenzmaßstab – die Debye-Relaxation sich nur noch in einem langwelligen Abfall zwischen 0 und 10 cm^{-1} Wellenzahl wiederfindet.

Reprint requests to Prof. G. Klages, Institut für Physik der Universität Mainz, D-6500 Mainz.

0340-4811 / 81 / 0600-0611 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

So ist auch bei Lösungen versucht worden [15], aus dem hochfrequenten Abfall mit Hilfe einer daran angepaßten Korrelationsfunktion des Drehimpulses durch Extrapolation die Debye-Relaxationszeit zu bestimmen. Es steht noch aus, unter Benutzung des Verlustgliedes ϵ'' der komplexen Dielektrizitätszahl und bei sehr verdünnten Lösungen umgekehrt vom Maximum der Debye-Absorption auszugehen und alle Orientierungsvorgänge der permanenten molekularen Dipole mit ihren Verlustbeiträgen bei höheren Frequenzen zu erfassen, bis sie schließlich von der Absorption durch innermolekulare Schwingungen überdeckt werden und damit eine naturgegebene Grenze ihrer Messung erreicht ist.

Hier wird über diesbezügliche Untersuchungen an 12 starren polaren Molekülen, deren Dipolmoment sich nicht durch innermolekulare Bewegungen im äußeren Felde orientieren kann, in drei aliphatischen Lösungsmitteln möglichst unterschiedlicher Viskosität berichtet.

1. Experimentelles

Um den dielektrischen Verlust verdünnter Lösungen zu bestimmen, standen 7 Mikrowellenapparaturen, betrieben mit Klystrons bei festen Frequenzen zwischen 0,3 und 300 GHz zur Verfügung, über die an anderer Stelle berichtet wurde [16, 17]. Hinzu kommt ein Molekularlaser, mit HCN oder H₂O als aktive Substanz zu betreiben, so daß bei Vakuumwellenlängen von 336,6 und 118,6 μm zu messen ist. Dazu dient eine Meßzelle mit zwei hintereinander liegenden Kammern, von denen eine mit der Lösung, die andere mit dem reinen Lösungsmittel gefüllt ist; durch Verschieben ihrer Trennwand ist die Dämpfungsdifferenz von Lösung und Lösungsmittel unmittelbar zu bestimmen [18]. Nachgewiesen wird die durchtretende Strahlungsleistung mit einem Golay-Detektor.

Für das ferne IR-Spektralgebiet verwenden wir außerdem ein Fourierspektrometer Bruker IFS 113, das bei den verdünnten Lösungen etwa zwischen 330 und 50 μm Vakuumwellenlänge ausgenutzt wird. Die von ihm gelieferte Absorptionskurve kann in ihren Absolutwerten an die beiden Meßpunkte der Lasergeräte angepaßt werden, so daß mit einer Genauigkeit, wie auch bei den Mikrowellen, von besser als 3% zu rechnen ist.

Die Stoffkonzentration der polaren Substanz lag zwischen 0,1 und 5 mol%, und in allen Beispielen ergab sich innerhalb der Meßgenauigkeit ein linearer Zusammenhang zwischen Dämpfung und Konzentration. Wenn daher das Inkrement $\Delta\epsilon''/x$ (x Molenbruch) angegeben wird, so ist der dielektrische Verlust der Dipolmoleküle auf unendliche Verdünnung extrapoliert und gleichzeitig der des Lösungsmittels abgezogen. Analoges gilt für die statische Dielektrizitätskonstante $\Delta\epsilon_s/x$ und das Quadrat der Brechzahl bei der Na-D-Linie $\Delta n_D^2/x$, die stets bestimmt worden sind. Die Differenz dieser beiden Größen ist die nach der sog. optischen Methode bestimmte Dispersionsstufe.

Die ausgewählten starren Dipolmoleküle umfassen mit ihrer relativen Molekülmasse den Bereich von 41 bis 203. Bei den größeren Molekülen wurden Cyan-Verbindungen ihres hohen Dipolmoments wegen bevorzugt, damit bei Sub-mm-Wellen — weit entfernt vom Absorptionsmaximum — die Dämpfung noch bei kleinen Konzentrationen mit guter Genauigkeit zu messen ist.

Als Lösungsmittel sind nur unpolare Substanzen mit schwacher Absorption im FIR-Gebiet zu verwenden. So scheiden aromatische Lösungsmittel aus, und ausgewählt wurden n-Heptan (Merck 4365), Cyclohexan (Merck 9666) und Dekalin (Baker 7023), deren Viskosität bei der Meßtemperatur 20 °C zwischen 0,41 und 2,68 mPa · s liegt. Sie wurden mit Molekularsieben getrocknet.

2. Mori-Formalismus bei t-Butylchlorid

Wie die nähere Diskussion zeigen wird, liefert t-Butylchlorid als nahezu kugelförmiges Molekül die einfachsten Absorptionskurven, von denen zwei in Abb. 1 in doppelt logarithmischem Maßstab aufgetragen sind. In diesem läßt sich unmittelbar ablesen, daß der niederfrequente Anstieg mit ω^1 erfolgt und daß $\Delta\epsilon''$ bei hohen Frequenzen schließlich mit ω^{-5} abfällt. Um diese Kurven richtig darstellen zu können, muß man daher die Gedächtnisfunktion von Drehimpuls und Drehmoment heranziehen und letztere mit $C_M(t) = \exp(-t/\tau_M)$ anzusetzen*. Der Kettenbruch für die Laplace-Trans-

* Wegen des Mori-Formalismus sei auf die Literatur verwiesen [14]. Statt der dort verwendeten Konstanten K_0 , K_1 und γ benutzen wir $\tau_M = 1/\gamma$ die Korrelationszeit des Drehmomentes, $\tau_J = \gamma/K_1$ die Korrelationszeit des Drehimpulses und $\tau_D = K_1/K_0\gamma$ die Korrelationszeit der Dipolorientierung.

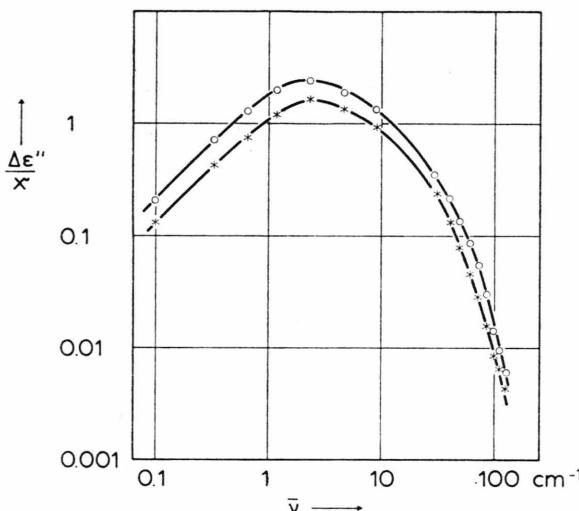


Abb. 1. t-Butylchlorid 20 °C. Dielektrischer Verlust in verdünnten Lösungen von * n-Heptan, ○ Cyclohexan, × Monenbruch.

formierte von $C_1(t)$, der Autokorrelationsfunktion der Dipolorientierung, wird damit im 3. Gliede abgebrochen [19], und man erhält aus ihrem Realteil:

$$\frac{\Delta\epsilon''}{\Delta S} = M(\tau_D, \tau_J, \tau_M) \quad (1)$$

$$= \frac{\omega \tau_D}{(1 - \omega^2 \tau_D \tau_J)^2 + \omega^2 (\tau_D + \tau_M [1 - \omega^2 \tau_D \tau_J])^2}$$

Dabei ist ΔS die zugehörige Dispersionsstufe.

In Dekalin als Lösungsmittel ist die Absorptionskurve aber verbreitert, so daß eine Verteilung von Relaxationszeiten τ_D vorliegt, wie auch bei starren Molekülen schon häufig beobachtet [16]. Das reaktionskinetische Modell legt eine kontinuierliche Verteilung nahe, z.B. die häufig verwendete Kastenverteilung für $\ln \tau_D$ nach Fröhlich [20]. Bei der hier geringeren Breite genügen aber der Einfachheit halber zwei diskrete Werte τ'_D und τ''_D mit gleichem Gewicht, d.h. die Summe von zwei Termen (1) mit gleichem τ_J und τ_M . $\tau_D = \sqrt{\tau'_D \tau''_D}$ gibt dann praktisch mit $\omega \tau_D = 1$ das Kurvenmaximum an, während $v = \ln \tau'_D / \tau''_D$ ein Maß für ihre Verbreiterung ist*. Nur τ_D und v haben physikalische Bedeu-

* Der Fröhlich-Parameter p wird ebenso, nur aus den Grenzen der Kastenverteilung, berechnet. Für schmale Verteilungen ist $p = \sqrt{3}v$, und bis $p = 2,5$ steigt der Proportionalitätsfaktor auf etwa 1,8. Bei noch breiteren Absorptionskurven müßten mehr als zwei τ_D -Werte angesetzt werden. $v < 0,5$ liegt innerhalb der Meßfehler.

tung. Dieses vereinfachte Auswerteverfahren ist angesichts der Meßunsicherheiten völlig ausreichend, eine (1) entsprechende geschlossene Darstellung mit der kontinuierlichen Verteilung wäre sehr umständlich und verspricht keine Vorteile.

Die Meßkurve $\Delta\epsilon''(\omega)/x$ in Dekalin wird also durch die Summe von 2 Termen (1) dargestellt, jeder mit dem Faktor 0,5 (Gewicht G) versehen, wobei die Parameter τ'_D , τ''_D , τ_J , τ_M und $\Delta S/x$ anzupassen sind. Für die beiden anderen Lösungsmittel genügt ein Term (1). Die Ergebnisse findet man in Tabelle 1.

Danach lassen sich die Meßdaten auf diese Weise befriedigend analytisch beschreiben, und die so erhaltene Dispersionsstufe $\Delta S/x$ weicht nur um etwa 2% von der nach der sog. optischen Methode bestimmten in der 2. Spalte von Tab. 1 ab, was innerhalb der Unsicherheit beider Werte liegt. In allen 3 Lösungsmitteln orientiert sich das t-Butylchlorid-Molekül daher nach einem einheitlichen Prozeß, eine Zusatzabsorption nach Poley tritt nicht merklich auf **.

Die Debye-Relaxationszeiten τ_D steigen wie stets mit der Viskosität des Lösungsmittels. Für die Korrelationszeit des Drehimpulses soll die Beziehung $\tau_J = 1/K_0 \tau_D$ gelten, wobei $K_0 = \langle \omega_\perp^2 \rangle$ der Mittelwert vom Quadrat der Winkelgeschwindigkeit senkrecht zum elektrischen Dipol ist. Liegt dieser in der Hauptträgheitsachse a des Moleküls, so gilt für zwei Rotationsfreiheitsgrade b und c nach Boltzmann:

$$K_0 = kT \left(\frac{1}{I_b} + \frac{1}{I_c} \right) = \frac{2kT}{I_\perp}. \quad (2a)$$

Daher sollte τ_J der Beziehung folgen:

$$\tau_J = \frac{I_\perp}{2kT} \frac{1}{\tau_D}, \quad (2b)$$

was sich durch Vergleich mit den Daten in der letzten Spalte von Tab. 1 bestätigt. Die Unsicherheit der angepaßten Parameter τ_J liegt nicht unter 10%, und die für τ_M dürfte doppelt so hoch sein, weil dieser Wert hier nur durch den letzten Teil des hochfrequenten Abfalls der Meßkurve festgestellt wird.

In zwei Lösungsmitteln, n-Heptan und Cyclohexan, läßt sich der gemessene dielektrische Verlust von 3 GHz bis 5 THz vollständig durch eine

** Ihr Anteil liegt sicher unter 2% der gesamten Dispersionsstufe.

Lösungsmittel	$\frac{\Delta S}{x}$	$\frac{\Delta(\epsilon_s - n_D^2)}{x}$	τ_D ps	v	τ_J ps	τ_M ps	τ_J nach (2) ps
n-Heptan	3,19	3,26	2,08	—	0,153	0,044	0,165
Cyclohexan	4,72	4,80	2,46	—	0,124	0,050	0,140
Dekalin	3,38	3,47	3,20	0,9	0,108	0,055	0,107

Tab. 1. t-Butylchlorid 20 °C; $I_\perp = 2,78 \cdot 10^{-45} \text{ kg m}^2$. An die Absorptionskurven Abb. 1 nach Gl. (1) angepaßte Korrelationszeiten τ_D (Dipollage), τ_J (Drehimpuls), τ_M (Drehmoment), $\Delta S/x$ (Dispersionsstufe). $v = \ln(\tau_D/\tau_J)$ s. Text.

einige Mori-Kurve mit τ_D , τ_J , τ_M darstellen, damit ist die ganze Dispersionsstufe erfaßt, und die thermodynamische Beziehung (2) führt auf den richtigen Wert für das Trägheitsmoment I_\perp . In Dekalin gilt dasselbe, abgesehen von der Verteilung für τ_D wegen der verbreiterten Absorptionskurve.

3. Allgemeine Auswertung der Absorptionsdaten

Bei allen anderen entsprechend untersuchten Dipolmolekülen ist der Frequenzgang der Absorptionsgröße $\Delta\epsilon''/x$ nicht so einfach, wie uns einige Beispiele in Abb. 2 und 3 zeigen. Stets sind auf der hochfrequenten Seite höhere Verluste zu beobachten, so daß Poley-Absorption vorliegt.

Man könnte nun versuchen, auch hier die Meßwerte durch eine einzige Mori-Kurve darzustellen. In der Tat erhält diese auf der hochfrequenten Flanke eine zusätzliche Auswölbung, wenn τ_M länger als $\tau_J/2$ angesetzt wird. Diese wird noch sehr viel ausgeprägter, falls, wie Read and Evans [15] aus Meßdaten im fernen IR ableiteten, τ_M sogar

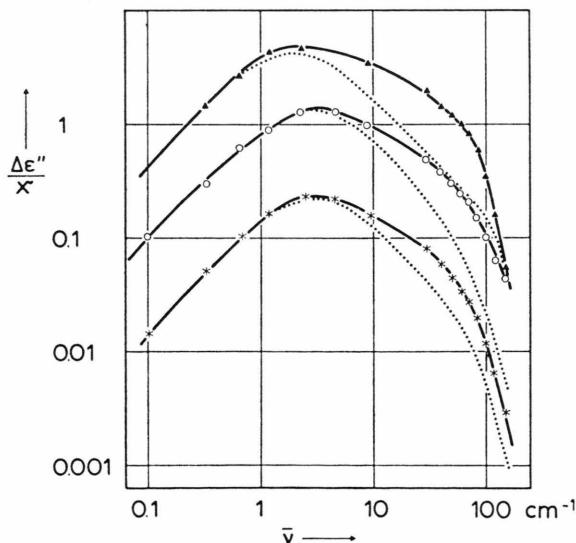


Abb. 2. Dielektrischer Verlust in Cyclohexan 20 °C: * Furan, ○ Tetrahydrofuran, ▲ Acetonitril. Punktiert: Anteil der Debye-Relaxation.

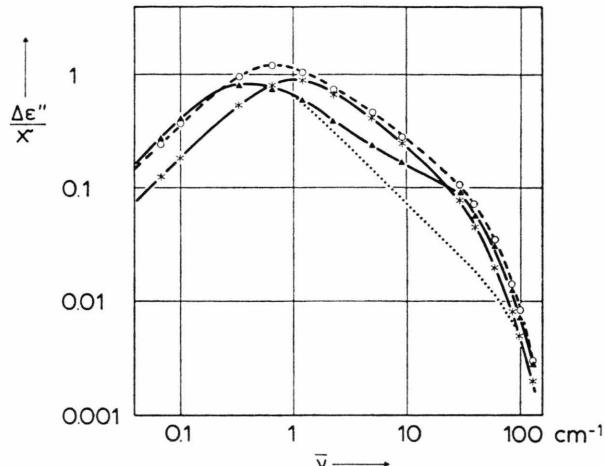


Abb. 3. Chlorbenzol 20 °C in * n-Heptan, ○ Cyclohexan, ▲ Dekalin. Anteil der Debye-Relaxation in Dekalin (punktiert).

länger als τ_J ist*. Die nähere Untersuchung ergibt aber, daß eine derartige Kurve insgesamt zu schmal ist, um mit Erfolg im ganzen Frequenzbereich die Meßdaten wiedergeben zu können. Die Poley-Absorption läßt sich also auf diese Weise nicht einheitlich mit der Debye-Absorption zusammen erfassen.

Daher schlagen wir vor, entsprechend dem Vorgang bei t-Butylchlorid, das Debye-Gebiet von der niedrfrequenten Flanke her bis über das Maximum der Meßkurve $\Delta\epsilon''(\omega)/x$ hinaus unter Verwendung von (1) und (2b) zu approximieren und abzutrennen. Mit dem verbleibenden Poley-Rest soll ebenso verfahren werden, indem daran Zeitkonstanten T_P , T_J , T_M frei angepaßt werden. Dabei gilt die Beziehung (2b) zwischen T_P und T_J nicht; T_M ergibt sich wieder aus dem hochfrequenten Ausläufer der Gesamtkurve.

Im ganzen gelingt immer eine ausreichende Anpassung — in der Praxis natürlich in einem Schritt unter Minimalisierung der Abweichungen von den Meßdaten — durch den Ansatz

* Mit weiter steigendem τ_M/τ_J geht die Wölbung in ein zweites Maximum über, das aber bei keiner der Meßkurven auftritt.

$$\frac{\Delta \varepsilon''}{\Delta S} = \frac{G_D}{2} [M(\tau'_D, \tau_J, \tau_M) + M(\tau''_D, \tau_J, \tau_M)] \quad (3)$$

$$+ G'_P M(T'_P, T_J, T_M) + G''_P M(T''_P, T_J, T_M)$$

mit $G_D + G'_P + G''_P = 1$. Abgesehen von sehr großen Molekülen kann dabei noch vereinfacht werden:

entweder $G''_P = 0$ oder $G'_P = G''_P$. Das Gewicht der Poley-Absorption ist $G_P = G'_P + G''_P$. Die Ergebnisse dieser Auswertung findet man für die Debye-Absorption (3, Term 1) in Tab. 2 mit $\tau_D = \sqrt{\tau'_D \tau''_D}$ und $v = \ln \tau'_D / \tau''_D$ für die Zusatzabsorption (3, Term 2 und 3) in Tab. 3, 4 und 5.

Lösungsmittel	$\frac{\Delta S}{x}$	$\frac{\Delta(\varepsilon_s - n_D^2)}{x}$	G_D	τ_D ps	v	τ_J ps	τ_M ps
1. Furan $I_\perp = 1,206$							
C	0,50	0,52	0,86	1,8 ₅	—	0,08 ₁	0,003 ₁
2. Tetrahydrofuran $I_\perp = 1,528$							
H	2,12	2,21	0,83	1,6 ₅	—	0,11 ₄	0,02 ₆
C	3,01	3,07	0,84	1,9	—	0,09 ₉	0,02 ₃
D	2,19	2,25	0,83	2,8	—	0,06 ₇	0,02 ₈
4. Acetonitril $I_\perp = 0,912$							
H	7,69	7,58	0,74	2,2	—	0,05 ₀	(0,02 ₅)
C	11,61	11,61	0,73	2,7 ₅	—	0,04 ₁	(0,02 ₁)
D	8,29	8,29	0,77	3,5	—	0,03 ₂	(0,01 ₆)
5. Chlorbenzol $I_\perp = 5,972$							
H	1,87	1,88	0,91	5,6	—	0,13 ₃	0,03 ₁
C	2,65	2,63	0,90	8,4	—	0,08 ₈	0,02 ₉
D	1,88	1,89	0,90 ₅	12,2	0,6	0,06 ₁	(0,03 ₀)
6. 4-Chlortoluol $I_\perp = 9,344$							
H	2,85	2,83	0,92 ₅	11,7	—	0,09 ₉	0,03 ₄
C	3,92	3,90	0,91 ₅	17,5	—	0,06 ₆	(0,03 ₃)
D	2,83	2,80	0,91	30,5	0,6	0,03 ₈	(0,01 ₉)
7. 1-Chlornaphthalin $I_\perp = 8,321$							
H	1,82	1,73	0,92	11,5	—	0,08 ₉	0,04 ₂
C	2,60	2,39	0,92	16,6	—	0,06 ₂	(0,03 ₁)
D	1,82	1,81	0,92 ₅	26,4	0,7	0,03 ₉	(0,02 ₀)
8. 2-Chlornaphthalin $I_\perp = 9,792$							
H	2,19	2,09	0,92	16,7	—	0,07 ₂	0,03 ₄
C	3,03	2,86	0,91 ₅	26,0	—	0,04 ₇	(0,02 ₄)
D	2,27	2,12	0,92	50,5	0,9	0,02 ₄	(0,01 ₂)
9. Benzophenon $I_\perp = 9,075$							
H	6,47	6,39	0,91 ₅	13,8	0,6	0,08 ₁	0,02 ₁
C	9,14	9,43	0,90	20,6	0,7	0,05 ₄	(0,02 ₇)
D	6,45	6,74	0,91	37,7	1,0	0,03 ₀	(0,01 ₅)
10. 2-Cyannaphthalin $I_\perp = 9,206$							
H	12,98	12,63	0,93	20,7	—	0,05 ₅	(0,02 ₇)
C	17,72	17,24	0,93	34,3	—	0,03 ₃	(0,01 ₇)
D	12,76	12,50	0,94	65,0	0,6	0,01 ₈	(0,00 ₉)
11. 9-Cyanphenanthren $I_\perp = 14,77$							
H	13,43	13,36	0,96 ₅	28,8	—	0,06 ₃	
C	19,10	18,16	0,95	50,1	0,6	0,03 ₆	
D	15,25	15,25	0,96	106	0,7	0,01 ₇	
12. 4-Cyanbiphenyl $I_\perp = 30,18$							
H	14,15	14,05	0,96	43,3	—	0,08 ₆	
C	19,69	19,67	0,97	79,4	—	0,04 ₅	

Tab. 2. Dispersionsstufe und Debye-Relaxation nach (3). Lösungsmittel (H) n-Heptan; (C) Cyclohexan; (D) Dekalin. Sonstige Bezeichnungen s. Tab. 1. I_\perp nach (2a) in 10^{-45} kg m^2 , s. auch Text.

Die Trägheitskräfte für die Debye-Relaxation werden vornehmlich durch τ_J nach (2b) berücksichtigt. Das Trägheitsmoment I_{\perp} , entsprechend (2a) berechnet, ist in Tab. 2 mit angegeben. Liegt das Dipolmoment nicht in einer Hauptträgheitsachse des Moleküls, so werden die Anteile zu $2/I_{\perp}$ entsprechend der Komponentenquadrate des Dipols in den Hauptachsen zusammengesetzt. τ_M hat für den Verlauf der zugehörigen Absorptionskurve der Debye-Relaxation bis weit über ihr Maximum hinaus nur untergeordnete Bedeutung, insbesondere beeinflußt seine spezielle Wahl alle anderen anzupassenden Parameter kaum. Wir haben den angepaßten Wert von T_M (s. Tab. 3 und 4) dafür verwendet, soweit er sich aus dem hochfrequenten Abfall der Meßkurve ableiten läßt und wenn er nicht länger als $\tau_J/2$ ist. Sonst wurde $\tau_M = \tau_J/2$ vorgegeben und steht in Tab. 2 in Klammern; damit werden Schwierigkeiten bei der Mori-Anpassung für das verbleibende Poley-Gebiet sicher vermieden, die durch Abtrennung eines — wie oben besprochen — stark verformten Debye-Gebietes entstehen könnten.

Übrigens weicht T_J in Tab. 3 und 4 meist beträchtlich von τ_J ab, worin wir einen weiteren Hinweis erblicken, daß die ganze Absorptionskurve mit Zusatzabsorption nicht durch eine einzige Mori-Kurve anzunähern ist.

4. Die gesamte Dispersionsstufe

Wenn man den gemessenen Frequenzgang der ganzen Absorptionsgröße $\Delta\epsilon''(\omega)/x$ verfolgt, so ergibt sich die erfaßte Dispersionsstufe $\Delta S/x$ ohne besondere Voraussetzungen als ein Parameter, der nach (3) angepaßt werden kann. Der so aus den dielektrischen Verlusten bestimmte Wert wird dem nach der optischen Methode gewonnenen $\Delta(\epsilon_s - n_D^2)/x$ gegenübergestellt. In letzterem umgeht allerdings die Annahme $\epsilon_\infty = n_D^2$ die Atompolarisation und die normale Dispersion im Sichtbaren, so daß besonders bei kleinen Dipolmomenten Differenzen auftreten können.

Die in Tab. 2 zusammengestellten Daten in der 2. und 3. Spalte stimmen, wie schon bei t-Butylchlorid in Tab. 1, meist innerhalb von $\pm 3\%$ überein, was den Unsicherheiten von Messung und Anpassung völlig entspricht. So ist gezeigt, daß diese Untersuchungen das Gebiet anomaler Dispersion und Absorption völlig erfassen, das zur Orientierung

der permanenten molekularen Dipole gehört. Lediglich bei den beiden Chlornaphthalinen ist umgekehrt die optisch bestimmte Stufe um 5–6% zu niedrig, was bei den gelb gefärbten Lösungen vielleicht mit einem gegenüber ϵ_∞ zu hohen n_D^2 zusammenhängt.

5. Debye-Relaxationszeit

Hier ist vor allem von Interesse, wie weit die Relaxationszeiten τ_D in Tab. 2, die aus unseren Meßdaten am genauesten zu bestimmen sind, mit dem vorliegenden Beobachtungsmaterial an starren Dipolmolekülen im Einklang sind. In Ermangelung einer allgemein gültigen, theoretisch begründeten molekularphysikalischen Beziehung für τ_D — es sei denn in (2b), die aber gerade in umgekehrter Richtung zur Bestimmung von τ_J benutzt wurde — eignet sich zu dieser Überprüfung am besten die empirische Beziehung von Hufnagel [21]

$$\tau_D = \tau_0 \exp(\sigma r_{\text{eff}}). \quad (4)$$

Darin ist r_{eff} der größte Halbmesser des Dipolmoleküls, der bei der Dipolorientierung bewegt werden muß, und τ_0 und σ sind charakteristische Konstanten der Lösungsmittel. Sie werden in Abb. 4 aus der jeweils besten Geraden durch unsere Re-

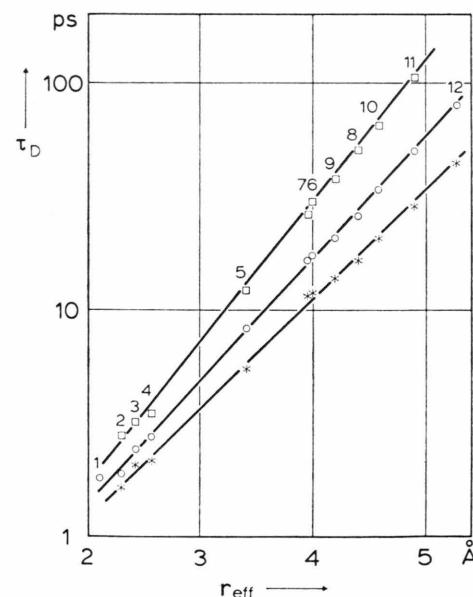


Abb. 4. Debye-Relaxationszeit τ_D und effektiver Molekülradius r_{eff} [20]. Lösungsmittel: * n-Heptan, ○ Cyclohexan, □ Dekalin. Die Ziffern bezeichnen die Dipolmoleküle entsprechend Tab. 2; t-Butylchlorid 3.

axationszeiten τ_D in der Darstellung $\ln \tau_D$ gegen r_{eff} bestimmt, wobei r_{eff} mit Hilfe der Stuartschen Kalottenmodelle ermittelt wurde. Besonders bedeutend und empfindlich ist die Steigung σ , und wir haben dafür in n-Heptan 1,09 Å⁻¹, Cyclohexan 1,22 Å⁻¹ und Dekalin 1,41 Å⁻¹ erhalten; die entsprechenden Literaturwerte sind 1,05, 1,27 und 1,51 Å⁻¹. In dieser Übereinstimmung und der Tatsache, daß sich die Punkte für 3 Lösungsmittel gut auf den entsprechenden Geraden anordnen, können wir eine Absicherung der durchgeführten Auswertung erblicken.

6. Poley-Absorption

Eine Modellrechnung der Libration [24, 25] führt bei einer einzigen Resonanzfrequenz $\omega_0/2\pi$ mit Stoßdämpfung auf die Lorentz-Kurve:

$$\frac{\Delta\epsilon''}{\Delta S} = G_P \frac{\Gamma \frac{\omega}{\omega_0}}{\left[1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right]^2 + \left(\Gamma \frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}, \quad (5)$$

wobei Γ die Dämpfungskonstante ist. Setzt man, zunächst rein formal*:

$$\frac{\Gamma}{\omega_0} = T_P, \quad \frac{1}{\omega_0^2} = T_J T_M,$$

so erhält man die Mori-Kurve (1), bzw. eines der letzten beiden Glieder in (3), mit $T_M=0$. Die Korrelationsfunktion der Drehmomente ist eine δ -Funktion, d.h. in dieser Modellrechnung werden „unendlich harte“ Stöße vorausgesetzt. Zwischen

* Damit ist $T_J=1/\omega_0 \Gamma$ die mittlere Abklingzeit der Schwingenergie bei freier Libration.

der Debye-Relaxation mit Trägheitskräften und einer stark gedämpften Resonanz läßt sich also aus diesen Messungen nicht unterscheiden, und gegen das Vorgehen nach (3) bei der Auswertung ist daher auch nichts grundsätzlich einzuwenden [22].

Allerdings treten bei Anwendung der Lorentz-Formel (5) auf unsere Meßdaten zwei Schwierigkeiten auf: Einmal sinkt die Lorentzkurve wegen $T_M=0$ nur mit der dritten Potenz der Frequenz, während die Meßwerte in den meisten Beispielen schließlich mit der fünften abfallen. Wir führen daher T_M als Korrelationszeit der Drehmomente oder mittlere Stoßdauer ein und benutzen zur Anpassung in Analogie zu (1) die Beziehung

$$\begin{aligned} & \frac{\Delta\epsilon''}{\Delta S} \\ &= G_P \frac{\Gamma \frac{\omega}{\omega_0}}{\left[1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right]^2 + \omega^2 \left[\frac{\Gamma}{\omega_0} + T_M \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)\right]^2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Zum anderen kann ω_0^2 hier nur die Bedeutung eines Ensemble-Mittelwertes $\langle\omega_0^2\rangle$ haben, und die Dämpfungskonstante Γ ist ein Maß für die relative Breite des gesamten zugehörigen Frequenzbandes.

6.1. Kleine Dipolmoleküle

Die Diskussion wird am einfachsten, wenn die Poley-Absorption spektral nicht sehr breit ist, so daß sie mit einer einzigen Mori-Kurve dargestellt werden kann. Das trifft von den untersuchten für die drei kleineren polaren Moleküle von Tab. 3 und in Abb. 2 zu. Aus den angepaßten Parametern, die dort aufgeführt sind, errechnet sich als „mittlere“ Wellenzahl unmittelbar

Lösungs- mittel	G_P	T_P ps	T_J ps	T_M ps	$\bar{\nu}_0$ cm ⁻¹	Γ	$\bar{\nu}(\alpha_{\max})$ cm ⁻¹
Furan							
C	0,14 [0,17]	0,307	0,081	0,031	33,5	1,9 ₅	46
Tetrahydrofuran							
H	0,17 [0,10]	0,376	0,050	0,026	39	2,7 ₅	68
C	0,16 [0,09]	0,325	0,051	0,023	41	2,5	63
D	0,17 [0,10]	0,280	0,067	0,028	39	2,0 ₅	55 (45)
Acetonitril							
H	0,26 [0,32]	0,365	0,098	0,046	28	1,9	42
C	0,27 [0,30]	0,428	0,079	0,049	29	2,3	53
D	0,23 [0,19]	0,250	0,087	0,039	36	1,7	51 (72)

Tab. 3. Poley-Absorption. An die Meßkurven $\Delta\epsilon''(\omega)/\alpha$ nach (3) angepaßte Parameter: G_P , T_P , T_J , T_M . [] G_P nach (9). Charakteristische Daten der zugehörigen $\alpha(\omega)$ -Kurve: $\bar{\nu}_0$, Γ , $\bar{\nu}(\alpha_{\max})$, in Klammern Literaturwerte [23].

$$\bar{\nu}_0 = \frac{\sqrt{\langle \omega_0^2 \rangle}}{2\pi c_0} = \frac{1}{2\pi c_0 \sqrt{T_P T_J}} \quad (7a)$$

und als Dämpfungskonstante

$$\Gamma = \sqrt{T_P / T_J}. \quad (7b)$$

Nun geht man aber bei der Betrachtung von Resonanzen meist zum *Absorptionskoeffizienten* α der Leistung einer durchtretenden Welle über, der übrigens auch bei Mikrowellen die unmittelbare Meßgröße ist. Für verdünnte Lösungen gilt einfach:

$$\Delta\alpha = \frac{\omega}{c_0 \sqrt{\epsilon'}} \Delta\epsilon''. \quad (8)$$

Bei $T_M=0$ (Lorentz-Kurve) nimmt $\Delta\alpha$ für $\bar{\nu}=\bar{\nu}^0$ unabhängig von Γ das Maximum an, und die Halbwertsbreite dieser Resonanzkurve ist stets gleich Γ . Der steilere Abfall der Meßdaten zwingt aber dazu, bei der Auswertung einen endlichen Wert für T_M einzuführen, mit dem die Kurve $\alpha(\omega)$ diese beiden Beziehungen für $\bar{\nu}_0$ und Γ nicht mehr erfüllt. Die Wellenzahl für das Kurvenmaximum $\bar{\nu}(\alpha_{\max})$ wird größer als $\bar{\nu}_0$, das seine Bedeutung nach (7a) behalten soll. Die Halbwertsbreite wird größer als Γ nach (7b), aber bei niedrigeren Ordinaten wird die $\alpha(\omega)$ -Kurve schließlich schmäler als eine Lorentz-Kurve, weil sie ja nach höheren Frequenzen steiler, nämlich mit ω^{-4} statt mit ω^{-2} abfällt, während sich der niederfrequente Kurvenast kaum verschiebt.

Die Wellenzahl für das Maximum von α läßt sich nach (8) unter Einsetzen von $\Delta\epsilon'' \sim M(T_P, T_J, T_M)$ mit den angepaßten Zeitkonstanten numerisch berechnen und ist jedesmal in Tab. 3 mit aufgeführt. Es ist interessant, daß die gesamte Absorptionskurve $\alpha(\omega)$ — also ohne Abtrennung der Debye-Relaxation — ihr Maximum bei Wellenzahlen annimmt, die höchstens um 3 cm^{-1} niedriger sind. Die Unterschiede zwischen $\bar{\nu}_0$ und $\bar{\nu}(\alpha_{\max})$ sind demgegenüber erheblich größer.

Das Gewicht G_P der Poley-Absorption kann für ein symmetrisches Kreiselmolekül mit dem Modell der Libration sehr einfach abgeschätzt werden [25]. Bei kleinem Librationswinkel φ ist pro Schwingungsfreiheitsgrad nach dem Fluktuations-Dissipations-Theorem $G_P = \langle \sin^2 \varphi \rangle \approx \langle \varphi^2 \rangle$. Im thermodynamischen Gleichgewicht gehört dazu die mittlere Schwingenergie $\frac{1}{2} I_{\perp}^2 \langle \omega_0^2 \rangle \langle 2 \varphi^2 \rangle = kT$. Das führt bei zwei Librationsfreiheitsgraden zu:

$$G_P = \frac{2kT}{I_{\perp} \langle \omega_0^2 \rangle}. \quad (9)$$

Die so versuchsweise berechneten Werte sind in Tab. 3 mit aufgenommen, zur Rechnung wurde der Wert von $\langle \omega_0^2 \rangle$ nach (7a) herangezogen. Vielleicht sollte man keine bessere Übereinstimmung mit den G_P -Werten aus den Meßkurven erwarten, als sich so ergibt, weil in (9) die Frequenz im Quadrat eingeht. Wird allerdings $\bar{\nu}(\alpha_{\max})$ herangezogen, so werden alle damit berechneten Gewichte G_P im Mittel um den Faktor 0,4 zu klein.

Die Dämpfungskonstante Γ zwischen etwa 1,7 und 2,7 ist relativ hoch, denn für eine freie gedämpfte harmonische Schwingung bedeutet $\Gamma=2$ den aperiodischen Grenzfall. Angesichts der Unterschiede in den Potentialmulden für die Libration in der Flüssigkeit — sowohl momentan im ganzen Dipolensemble als auch wegen der thermischen Bewegung der Lösungsmittelmoleküle in kürzeren Zeitspannen für einen herausgegriffenen Dipol — kann man kaum von der Existenz einheitlicher Libratoren ausgehen. Ebenso ist es fraglich, ob der Versuch einer spektralen Zerlegung in diskrete Eigenfrequenzen hier mehr als nur formale Bedeutung hat.

6.2. Benzol- und Naphthalin-Chloride

Schon bei Chlorbenzol (Abb. 3) ist das Poley-Gebiet so breit, daß eine einzige Mori-Kurve zu seiner Beschreibung nicht mehr ausreicht. Es wurde zunächst eingehend geprüft, ob nicht umgekehrt die Debye-Absorption etwas breiter als in Tab. 3 angesetzt werden kann, deren Daten aus der Minimalisierung der Abweichungen im Zuge der Anpassung folgten. Dabei ergab sich aber, daß bei jeder merklichen Verbreiterung bereits die niederfrequente Flanke der Poley-Absorption zu steil wird.

Bei den vier untersuchten Molekülen von Tab. 4 (vgl. auch Abb. 5) ist es möglich, die $\Delta\epsilon''(\omega)/x$ -Kurven der Poley-Absorption anzunähern durch 2 Mori-Kurven mit gleichem Gewicht ($G'_P = G''_P$, vgl. (3)). Aus den zugehörigen Zeitkonstanten T'_P und T''_P können wir aber nicht ohne weiteres entsprechend 6.1 zwei getrennte Eigenfrequenzen berechnen, schon weil T_J nur ein Mittelwert ist und bei der Anpassung praktisch nicht in den Termen mit T'_P und T''_P unterschiedlich angesetzt werden kann*. Wir werden uns vielmehr darauf beschrän-

* Das erschwert auch die Diskussion von unterschiedlichen Librationsbändern für die beiden Freiheitsgrade dieser asymmetrischen Moleküle.

Lösungsmittel	G_P	T_P ps	v	T_J ps	T_M ps	$\bar{\nu}_0$ cm^{-1}	Γ	$\bar{\nu}(\alpha_{\max})$ cm^{-1}
Chlorbenzol								
H	0,09 [0,10]	1,19	1,12	0,098	0,031	19,5	2,85	25
C	0,10 [0,105]	0,97	1,01	0,118	0,039	19	2,4	24
D	0,095 [0,09]	0,80	1,01	0,114	0,051	21	2,2	32 (33)
4-Chlortoluol								
H	0,075 [0,08]	1,26	1,46	0,147	0,034	17	2,2	20
C	0,085 [0,06]	1,10	1,12	0,105	0,047	19,5	2,65	30
D	0,09 [0,05]	0,97	1,46	0,116	0,050	22	2,15	31
1-Chlornaphthalin								
H	0,08 [0,16]	1,82	0,90	0,122	0,042	13	3,35	17
C	0,08 [0,08]	1,13	1,01	0,105	0,060	19	2,8	35
D	0,075 [0,04]	0,98	1,57	0,090	0,066	25,5	2,4	49 (46)
2-Chlornaphthalin								
H	0,08 [0,13]	1,69	0,90	0,129	0,034	13	3,15	16
C	0,085 [0,09]	1,41	1,01	0,110	0,055	16,5	3,0	28
D	0,08 [0,05]	1,24	1,45	0,090	0,045	22	2,75	37

Tab. 4. Poley-Absorption.
An die Meßkurven
 $\Delta\epsilon''(\omega)/x$ nach (3) ange-
paßte Parameter: T_P' ,
 T_P'' , T_J , T_M . $T_P =$
 $\sqrt{T_P' T_P''}$, $v = \ln T_P'/T_P''$,
 $G_P' = G_P'' = G_P/2$. Weitere
Angaben siehe Unter-
schrift Tabelle 3.

ken müssen, mit den gewonnenen Parametern die gesamte Kurve $\alpha(\omega)$ der Poley-Absorption zu berechnen, indem wir einmal $T_M = 0$ und zum anderen für T_M den Wert aus Tab. 4 verwenden. Die erste Kurve liefert uns mit Maximum und Halbwertsbreite $\bar{\nu}_0$ und Γ , während das Maximum der zweiten $\bar{\nu}(\alpha_{\max})$ ist. Weitergehende Aussagen werden aus dem Beobachtungsmaterial ohne spezielle Modellannahmen kaum zu gewinnen sein.

Die so erhaltenen Werte für $\bar{\nu}_0$ und Γ in Tab. 4 dürften wegen der durch die breiten Kurven bedingten Auswertungen mit zwei Mori-Termen nur mehr orientierende Bedeutung haben. Vielleicht ist es auffällig, daß von Heptan zu Dekalin, also mit steigender Viskosität $\bar{\nu}_0$ durchweg steigt, während Γ sinkt. Trotzdem haben wir versuchsweise einen Wert für das Gewicht G_P der Poley-Absorption mit $\bar{\nu}_0$ nach (9) berechnet und finden eine ganz befriedigende Übereinstimmung mit den angepaßten Parametern G_P , die sehr viel sicherer als die Zeitkonstanten sind. Die höchste Diskrepanz übersteigt nicht den Faktor 2, während sie bei Verwendung von $\bar{\nu}(\alpha_{\max})$ durchweg erheblich größer ist.

6.3. Größere Moleküle

Bei Benzophenon gelingt die Anpassung der Meßdaten in Heptan und Dekalin als Lösungsmittel besser, wenn G_P' und G_P'' ungleich gewählt werden. Die Auswertung geht sonst sinngemäß denselben Weg wie in Abschnitt 6.2. Die Ergebnisse findet man in Tab. 5, die Meßkurven in Abbildung 6.

Verglichen mit den Werten in Tab. 4 ist $\bar{\nu}_0$ größer, was davon herrührt, daß T_P'' sich hier aus der Analyse erheblich kürzer ergibt. Die relativ hohen mittleren Frequenzen führen auch nach (9) zu einem erheblich zu niedrigen Wert für G_P , nämlich 0,015 in Heptan, 0,025 in Cyclohexan und 0,019 in Dekalin; die gemessenen Werte $G_P = G_P' + G_P''$ nach Tab. 5 sind im Mittel um den Faktor 4,7 größer.

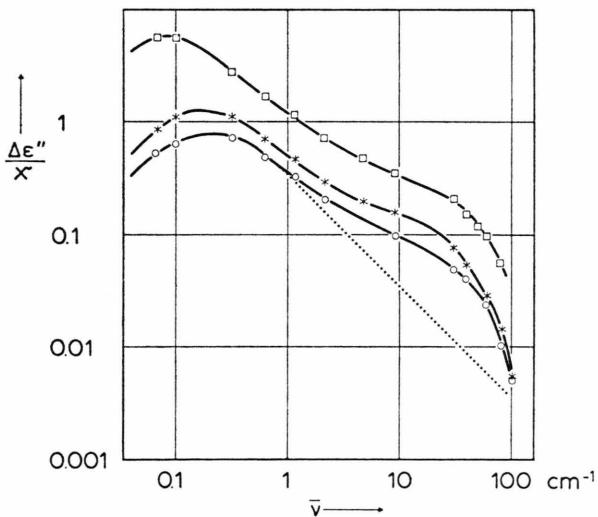


Abb. 5. Dielektrischer Verlust in Dekalin 20 °C. * 4-Chlortoluol, ○ 1-Chlornaphthalin, □ 2-Cyannaphthalin. Anteil der Debye-Relaxation von 1-Chlornaphthalin (punktiert).

Lösungsmittel	G_P'	G_P''	$T_{P'}$ ps	$T_{P''}$ ps	T_J ps	T_M ps	$\bar{\nu}_0$ cm^{-1}	Γ	$\bar{\nu}(\alpha_{\max})$ cm^{-1}
Benzophenon									
H	0,046		1,76						
		0,039		0,19 ₆	0,08 ₁	0,02 ₁	41,5	1,6 ₅	49
C	0,052		1,41						
		0,052		0,31 ₉	0,07 ₉	0,03 ₈	32	2,2	48
D	0,040		1,63						
		0,050		0,23 ₆	0,08 ₆	0,03 ₇	36,5	1,7	51
2-Cyannaphthalin									
H	0,050		3,29						
		0,016		0,44 ₁	0,09 ₅		24	2,4 ₅	
C	0,038		3,20						
		0,029		0,51 ₅	0,07 ₅		26	2,8	
D	0,037		2,93						
		0,025		0,37 ₆	0,08 ₅		29	2,2	
9-Cyanphenanthren									
H	0,017		2,90						
		0,017		0,71 ₅	(0,1 ₂)		18	2,6	
C	0,024		1,67						
		0,024		0,65	(0,10)		19	2,7	
D	0,020		1,95						
		0,020		0,36	(0,10)		27	2,0	
4-Cyanbiphenyl									
H	0,040		2,07		(0,12)		11	4,2	
C	0,032		1,14		(0,10)		16	3,3	

Tab. 5. Poley-Absorption.
An die Meßkurven
 $\Delta\epsilon''(\omega)/x$ nach (3) ange-
paßte Parameter. Vgl.
Unterschrift Tab. 3 und 4.

Das ist gegenüber allen anderen bisher besprochenen Molekülen auffällig und könnte als Hinweis darauf angesehen werden, daß zur Poley-Absorption von Benzophenon nicht nur Librationen beitragen. In diesem Zusammenhang wäre an das bei innerer

Drehung der Benzolringe (Twistbewegung) sich umorientierende Mesomermoment zu denken [26, 27], bei deren Berücksichtigung Benzophenon streng genommen kein starres Molekül ist. Die zugehörige Absorption würde dann nicht bei mm-Wellen, wie früher vermutet [28], sondern im FIR-Gebiet liegen.

Bei den restlichen drei untersuchten größeren Molekülen läßt sich noch schwerer etwas Quantitatives über den Frequenzgang der Poley-Absorption ableiten, zumal deren Gewicht G_P sehr klein ist: 2-Cyannaphthalin im Mittel 0,065, 9-Cyanphenanthren und 4-Cyanbiphenyl etwa 0,04. Für das erstgenannte Molekül läßt sich T_M nicht aus den Meßkurven ableiten, weil ihr Abfall bis 100 cm^{-1} nicht die fünfte Potenz der Frequenz erreicht wegen dort beginnender Absorption durch innere Molekülschwingungen. Bei den beiden anderen steigt $\Delta\epsilon''(\omega)/x$ in Abb. 7 oberhalb etwa 80 cm^{-1} bereits sogar an, so daß dort nicht einmal T_J durch Anpassung zu bestimmen ist.

Für 2-Cyannaphthalin können $\bar{\nu}_0$ und Γ noch wie bei den anderen Molekülen berechnet werden (s.

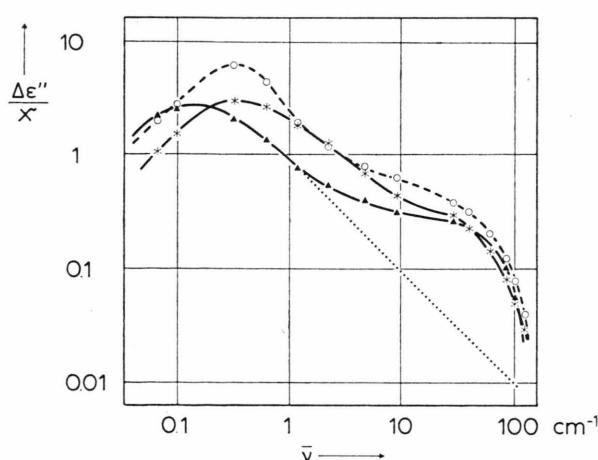


Abb. 6. Benzophenon 20 °C in * n-Heptan, ○ Cyclohexan, ▲ Dekalin. Anteil der Debye-Relaxation in Dekalin (punktiert).

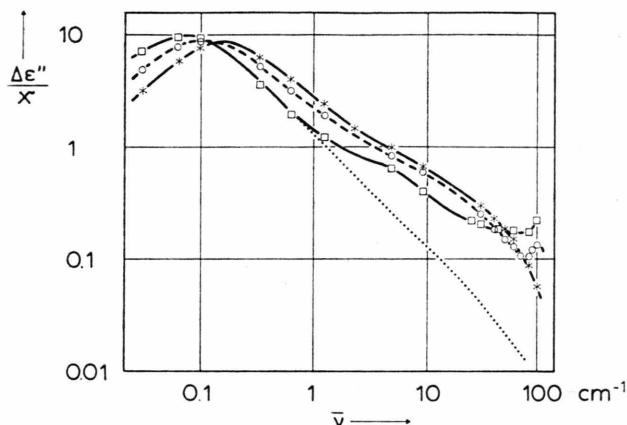


Abb. 7. Dielektrischer Verlust in Cyclohexan 20 °C. * 2-Cyannaphthalin, ○ 9-Cyanphenanthren, □ 4-Cyanbiphenyl. Anteil der Debye-Relaxation in 4-Cyanbiphenyl (punktiert).

Tabelle 5). Die Unterschiede der Absolutwerte zu denen von 2-Chlornaphthalin in Tab. 4 dürften wohl vornehmlich von den Unsicherheiten für die Auswertung durch die störenden innermolekularen Schwingungen herrühren. So errechnet sich auch das zugehörige Gewicht G_P nach (9) mit 0,04 in Heptan und Cyclohexan und 0,03 in Dekalin zu niedrig, ein Hinweis, daß \bar{v}_0 für 2-Cyannaphthalin

- [1] P. Debye, Polare Moleküle, S. Hirzel, Leipzig 1929.
- [2] S. Mizushima, Physik Z. **28**, 418 (1927).
- [3] P. Debye, Physik Z. **35**, 101 (1934).
- [4] E. Fischer, Physik Z. **40**, 445 (1939) und Z. Naturforsch. **4a**, 707 (1949).
- [5] H. Hase, Z. Naturforsch. **8a**, 695 (1953).
- [6] A. D. Franklin, W. M. Heston, E. J. Hennelly u. C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3447 (1950).
- [7] A. J. Curtis, P. L. McGeer, G. B. Rathmann u. C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 644 (1952).
- [8] H. Kramer, Z. Physik **157**, 134 (1959).
- [9] W. Noerpel, Z. Naturforsch. **31a**, 1543 (1976).
- [10] J. P. Poley, J. Appl. Sci. Res. **B4**, 337 (1955).
- [11] N. E. Hill, Proc. Phys. Soc. **82**, 723 (1963).
- [12] M. Davies, G. W. F. Pardoe, J. E. Chamberlain u. H. A. Gebbie, Trans. Faraday Soc. **64**, 847 (1968); ibid **66**, 273 (1970); Chem. Phys. Lett. **2**, 411 (1968).
- [13] D. H. Whiffen, Trans. Faraday Soc. **46**, 124 (1950).
- [14] C. J. F. Böttcher und P. Bordeijk, Theory of Electric Polarisation II, Elsevier, Amsterdam 1978.
- [15] C. J. Reid und M. W. Evans, Mol. Physics **40**, 1357 (1980).
- [16] K. Kreuter, Z. Naturforsch. **23a**, 1728 (1968).
- [17] H. Kilp, Z. angew. Phys. **30**, 288 (1970).
- [18] H. Kilp, J. Physics E. Sci. Instrum. **10**, 985 (1977).
- [19] B. Quentrec und P. Bézot, Mol. Physics **27**, 879 (1974).
- [20] H. Fröhlich, Theory of Dielectrics, Oxford University Press, Oxford 1958.
- [21] F. Hufnagel, Z. Naturforsch. **25a**, 1143 (1970).
- [22] H. Kilp, G. Klages und W. Noerpel, In: J. Lascombe (ed.), Molecular Motions in Liquids, D. Reidel Publishing Comp., Dordrecht 1974, S. 123.
- [23] C. J. Reid und M. W. Evans, J. C. S. Faraday II **76**, 286 (1980).
- [24] E. P. Gross, Phys. Rev. **97**, 395 (1955).
- [25] C. Brot, J. Physique **28**, 789 (1967).
- [26] K. Higasi und C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4759 (1960).
- [27] K. Higasi, Research Inst. Appl. Electricity **13**, 19 (1965).
- [28] W. E. Vaughan, W. S. Lovell u. C. P. Smyth, J. Chem. Phys. **36**, 535 (1962).

zu hoch bestimmt worden ist. Der Gang von \bar{v}_0 und Γ in den 3 Lösungsmitteln ist allerdings derselbe, wie bei den anderen Molekülen besprochen.

Um bei den letzten Molekülen von Tab. 5 überhaupt Aussagen über \bar{v}_0 und Γ machen zu können, haben wir für T_J versuchsweise die Mittelwerte aus Tab. 4 genommen und in Klammern eingetragen.

Der früher allein aus Mikrowellenmessungen gezogene Schluß [9], daß das Gewicht der Poley-Absorption mit steigendem Volumen des starren Dipolmoleküls abnimmt — bzw. was dem gleichwertig ist, in demselben Lösungsmittel mit wachsender Debye-Relaxationszeit —, bestätigt sich für mittlere und größere Dipolmoleküle (Tab. 4 und 5). Bei den kleineren widerspricht dem aber die große Diskrepanz in G_P von etwa einem Faktor 10 bei t-Butylchlorid und Acetonitril mit etwa gleicher Debye-Relaxationszeit. Das nahezu kugelförmige Molekül zeigt kaum Libration, während das sehr gestreckte Acetonitril gerade einen besonders hohen Beitrag dafür besitzt. Die Voraussetzung, daß eine Libration von der Brownschen Diffusion der Debye-Relaxation zu unterscheiden ist, nämlich die Ausbildung von temporären Potentialmulden für das Dipolmolekül, erfüllt sich in der Lösung bei kleinen Dipolmolekülen demnach nur, wenn ihre Gestalt stärker von der Kugelform abweicht.