

Molekülinterne Dipolorientierung und dielektrische Absorption in verdünnter Lösung bei Mikro- und Submillimeter-Wellen.

I. Primäre Amine

G. Klages und E. Wieczorek

Institut für Physik, Universität Mainz

Z. Naturforsch. **37a**, 102–112 (1982); eingegangen am 5. Januar 1982

Intramolecular Dipole Reorientation and Dielectric Loss of Microwaves and Submillimetrewaves in Diluted Solution I. Primary Amines

The dielectric loss of very diluted solutions of four aromatic and three aliphatic amines in three non polar aliphatic solvents at 20 °C has been measured. The wave numbers cover 0.1 to 200 cm⁻¹. It is shown, how to analyse the microwave spectra of the loss factor ϵ'' in terms of three absorption areas, two of Debye relaxation type and the high frequency one of Lorentz resonance type. To limit the latter at its high frequency side, the extinction coefficient α has been used to determine and separate the lowest molecular resonances. From the analysis, dispersion steps and the components of the dipole moment due to the three absorption regions are calculated. Comparison with the so called optical dispersion step insures within the limits of experimental error that the absorption due to orientation of the permanent dipole moment is covered by the measured band. The long wave region belongs to the rotation of the molecules, the two others to intramolecular reorientation. In aromatic amines not all molecules of the sample are able to invert their NH₂ group, but slower orientation by hindered inversion happens. On the other hand, in aliphatic amines the group is rotating and the high frequency region may be due to Poley absorption.

Die dielektrische Relaxation in verdünnter Lösung liefert u.a. Aussagen über die innermolekulare Beweglichkeit des Dipols von polaren Molekülen. Bei Aminen deuteten bereits die zunächst mit m-Wellen kalorimetrisch gemessenen, überraschend niedrigen Dipolverluste [1] darauf hin, daß eine Komponente des Dipolmomentes sich in einem extrem schnellen Prozeß umorientiert. Nach den Erfahrungen über die Inversion beim Ammoniak diskutierte Fischer dafür in Anilin und Diphenylamin ebenfalls ein „Umkappen oder Durchschwingen des Moments“ im Molekül [2]. Bei anschließenden Untersuchungen zur Frage, wie im Benzolring substituierte Gruppen die NH₂-Beweglichkeit beeinflussen [3, 4], stand auch lediglich ein Meßpunkt am langwelligen Ausläufer der Debye-Absorption zur Verfügung, der unmittelbar nur einen Schwerpunkt der ganzen Relaxationszeitverteilung liefert. Schon dazu muß man die Dispersionsstufe anderweitig bestimmen, und weitere Modellannahmen sind notwendig, z.B. über die Orientierungszeit des Moleküls als Ganzes, um Aussagen über die Relaxationszeit der Gruppe zu machen.

Reprint requests to Prof. Dr. G. Klages, Postfach 3980, D-6500 Mainz.

Dagegen erfassen Messungen bei cm-Wellen [5–11] den Absorptionsbeitrag der molekülfesten Momentkomponente in seinem Maximum, so daß durch Anpassung die zugehörige Relaxationszeit und Dispersionsstufe unmittelbar zu bestimmen sind. Die Daten für die bewegliche Momentkomponente dagegen konnte man nur durch Extrapolation abschätzen; dabei ergab sich aber bereits, daß die NH₂-Gruppe in aliphatischer Bindung sich langsamer orientiert als in aromatischer. Neben primären Aminen wurden sekundäre und tertiäre, vor allem Triphenylamin [8–10], untersucht und ergaben mit der gefundenen Beteiligung sehr kurzer Relaxationszeiten an der Dipolorientierung wichtige Hinweise auf die Inversion am Stickstoffatom, wenn es an mindestens einen Phenylring gebunden ist [11].

Als die Messungen bis in das untere mm-Wellengebiet ausgedehnt werden konnten, fand Eloranta [12] erhebliche Abweichungen vom Frequenzverlauf der Absorption, wie er bisher für die molekülinterne Dipolorientierung extrapoliert worden war. Selbst bei Anilin ist der Kurvenverlauf danach nicht durch ein Absorptionsgebiet mit nur einer Relaxationszeit, einer sog. Debye-Kurve, anzunähern. In vielen Fällen deutet sich ein weiteres Absorptionsmaximum noch unterhalb von 2 mm Vakuum-

0340-4811 / 82 / 0200-0102 \$ 01.30/0. — 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.

wellenlänge an, und die Darstellung aller Meßdaten durch Überlagerung von drei Debye-Kurven lässt bis zu einem Viertel von der Dispersionsstufe zwischen Radiowellen und dem sichtbaren Spektralgebiet unerfaßt. Dazu dürften nicht nur Molekülschwingungen sondern auch Orientierungsvorgänge des permanenten Dipols einen Beitrag liefern.

Mit den heutigen apparativen Möglichkeiten sind die Messungen bis zu Sub-mm-Wellen auszuführen, um damit den ganzen Absorptionsverlauf zu übersehen, der von der Orientierung des permanenten Dipolmoments herführt. Dabei wird sich zeigen, wie die Inversion der NH₂-Gruppe in Anilin und seinen Derivaten, von der im Gas Resonanzlinien beobachtet wurden [13–16], in der Absorption der verdünnten Lösung sich bemerkbar macht. Auch von anderen über die Relaxation der Amine bisher gefundenen Daten verspricht das umfangreichere Beobachtungsmaterial weitere Ergänzungen. Nur auf die Assoziation der NH₂-Gruppe mit aromatischen Lösungsmittelmolekülen [6] kann leider nicht eingegangen werden, weil deren Eigenabsorption bei Sub-mm-Wellen zu hoch ist.

Experimentelles

Die Absorption wird bei festen Frequenzen zwischen 0,3 GHz und 1 THz bestimmt; über die verwendeten Apparaturen ist bereits berichtet worden [17–20]. Für den fernen Infrarot-Bereich oberhalb 50 cm⁻¹ wird das Fourier-Spektrometer Bruker IFS 113 benutzt, wobei der mit einem H₂O-Laser bestimmte Absorptionswert bei etwa 84 cm⁻¹ die absolute Höhe der Meßkurve kontrolliert.

Gemessen wird meist in sechs verdünnten Lösungen bis zu Konzentrationen von 3 Molprozent, sofern es die Löslichkeit der Substanzen erlaubt. Die Dämpfung steigt innerhalb der Meßgenauigkeit in allen Fällen linear mit der Konzentration an, und dem Anstieg wird das Dämpfungsinkrement $\Delta\epsilon''/x$ bei unendlicher Verdünnung entnommen (x Molbruch).

Die aliphatischen Lösungsmittel wurden von Merck bezogen und mit Molekularsieben getrocknet. Die Dipolsubstanzen lieferten Fluka, Riedel de Haën und Merck-Schuchardt mit dem höchsten erhältlichen Reinheitsgrad. Flüssige Substanzen wurden durch Destillation unter verminderter Druck weiter gereinigt.

Meßergebnisse und ihre Auswertung

Wenn man die Orientierung des permanenten Dipols der Moleküle in der Flüssigkeit verfolgen will, so empfiehlt es sich, den Frequenzverlauf des Imaginärteiles der komplexen Dielektrizitätszahl, hier $\Delta\epsilon''/x$, zu betrachten. Daran erkennt man unmittelbar das Auftreten von Partialmomenten oder Momentkomponenten, die sich mit unterschiedlicher Relaxationszeit orientieren, und man kann auch quantitativ die Höhe der gesamten zugehörigen Dispersionsstufe und ihre Aufteilung auf die einzelnen Komponenten oder Relaxationsprozesse bestimmen.

Als erste orientierende Beispiele findet man die Meßergebnisse für ein Molekül mit aromatisch gebundener Amino-Gruppe in Abb. 1 und für solche mit aliphatisch gebundener in Abbildung 2. Sie erstrecken sich jetzt vom niederfrequenten Anstieg der Absorption, der proportional zur Meßfrequenz verläuft, bis zum hochfrequenten Abfall mit überlagerten Molekülresonanzen. Der uns speziell interessierende Anteil sei in Zukunft kurz als *Dipolabsorption* bezeichnet, und er ergibt sich durch Abzug der Absorptionsbeiträge der Molekülenschwingungen. Die beiden Abbildungen veranschaulichen die wohlbekannten Unterschiede [6, 11] in der Beweglichkeit der NH₂-Gruppe: Im aromatischen Fall (Abb. 1) ergeben sich zwei Maxima, von denen das hochfrequente — etwa zwischen den Wellenzahlen

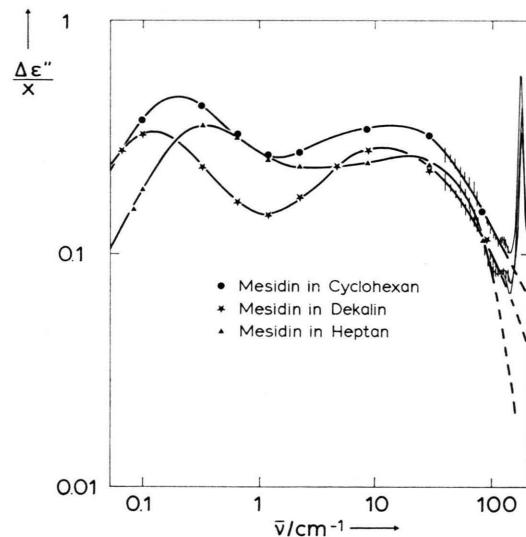


Abb. 1. Dämpfungsinkrement $\Delta\epsilon''/x$ von 246-Trimethyl-anilin (Mesidin) in drei Lösungsmitteln. 20 °C.

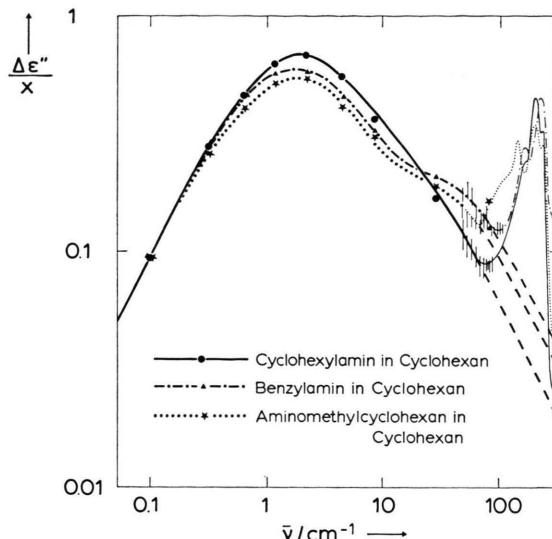


Abb. 2. Dämpfungsinkrement $\Delta\epsilon''/x$ von drei aliphatischen Aminen in Cyclohexan. 20 °C.

10 und 30 cm^{-1} — bei früheren Untersuchungen [12] nur im langwelligen Anstieg sich andeutete, aber nicht erreicht werden konnte. Es röhrt von der „schnellen“ Inversion der Gruppe her. Moleküle mit aliphatischer Aminogruppe (Abb. 2) dagegen zeigen in der Absorption nur unsymmetrische Glockenkurven, breiter als eine Debye-Kurve, die man bei einer einzigen Relaxationszeit erhält. Ihr hochfrequenter Abfall ist abgeflacht — bis zur Andeutung einer Treppenstufe —, was auch von starren Molekülen her bekannt ist [21] und dort allgemein als Poley-Absorption bezeichnet wird [22]. Die Aminogruppe orientiert sich mit größerer Zeitkonstante, so daß diese nicht um ein bis zwei Zehnerpotenzen kürzer ist als die Relaxationszeit für die Orientierung des ganzen Moleküls, d.h. der molekülfesten Momentkomponente, wie es bei der aromatisch gebundenen NH_2 -Gruppe der Fall ist (Abbildung 1).

1. Zerlegung des ganzen Absorptionsspektrums

Um nun über diese qualitativen Betrachtungen hinaus quantitative Aussagen zur Verteilung der Relaxationszeiten zu machen, müssen wir die Meßkurven in Absorptionsgebiete zerlegen. Wie schon Eloranta [12] gezeigt hat, ist es aber nicht möglich, der Theorie von Budó folgend [23], sie als Überlagerung von zwei Debye-Kurven darzustellen, die eine für die molekülteste, die andere für die intern

bewegliche Momentkomponente. Auch wenn man breitere Kurven mit einer kontinuierlichen Relaxationszeit-Verteilung nach Fröhlich [24] heranzieht und dazu noch eine endliche Korrelationszeit des Drehimpulses [25, 26] auch für das langwellige Gebiet einführt, gelingt eine Zerlegung der Meßkurven in nur zwei Absorptionsgebiete nicht. Vielmehr werden mindestens drei Terme dafür benötigt. Zu berücksichtigen ist weiter, daß die gemessenen Absorptionskurven $\Delta\epsilon''(\bar{v})/x$ bei hohen Wellenzahlen, soweit sie nicht durch überlagerte Molekülschwingungen zu stark gestört werden, steiler als mit \bar{v}^{-1} abfallen. Darin kommt die Wirkung von Trägheitskräften zum Ausdruck, oder der Abfall kann, wie wir sehen werden, durch den einer Lorentz-Kurve für einen Resonanzvorgang angenähert werden. Um mit möglichst wenig Parametern auszukommen, wurde nur das hochfrequente Teilgebiet der Dipolabsorption durch eine Lorentz-Kurve dargestellt, während für die beiden anderen unter Vernachlässigung der Trägheitskräfte Debye-Kurven benutzt wurden. Eine derartige Näherung ist bei Mikrowellen immer ausreichend, und im Meßintervall des fernen IR zwischen 50 und 200 cm^{-1} tragen diese Absorptionsgebiete höchstens 10% zum Meßwert bei. Zwar führen endliche Korrelationszeit von Drehimpuls und Drehmoment zu einem stärkeren Abfall von ϵ'' mit \bar{v} [25, 26], als ihn die Debye-Kurve hat, das ergibt aber in dem relativ engen Frequenzband nur Abweichungen, die noch innerhalb der Unsicherheiten von Messung und Auswertung liegen.

Die Anpassung für die Dipolabsorption verwendet also die Beziehung

$$\frac{\Delta\epsilon''}{x} = S_A \left[\sum_{i=1}^2 G_i \frac{\omega \tau_i}{1 + (\omega \tau_i)^2} + G_3 \frac{\omega \tau_D}{(1 - \omega^2 \tau_D \tau_J)^2 + (\omega \tau_D)^2} \right]. \quad (1)$$

Dabei sind $S_A = \Delta(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/x$ die Dispersionsstufe, die zur ganzen Dipolabsorption gehört, τ_1 , τ_2 , τ_D die Korrelationszeiten der Dipolorientierung (Debye-Relaxationszeit), τ_J die Korrelationszeit des Drehimpulses und G_1 , G_2 , G_3 die Gewichte der einzelnen Prozesse ($G_1 + G_2 + G_3 = 1$), die dem Quadrat der beteiligten Momentkomponenten proportional sind. Die charakteristischen Daten der Lorentz-Kurve, Wellenzahl der Resonanz \bar{v}_0 und Dämpfungskonstante I errechnen sich aus den nur

Tab. 1. Zerlegung des Mikrowellenbereiches in drei Absorptionsgebiete entsprechend Gleichung (1). Die zugehörige Dispersionsstufe S_A findet man in Tabelle 3. Lösungsmittel: H n-Heptan, C Cyclohexan, D Dekalin, 20 °C.

	G_1	τ_1/ps	G_2	τ_2/ps	G_3	τ_D/ps	τ_J/ps	
Anilin								
H	0,48 ₉	4,7 ₇	0,24 ₄	1,1 ₃	0,26 ₇	0,18 ₀	0,037	
C	0,49 ₇	6,6 ₉	0,25 ₆	1,2 ₁	0,24 ₇	0,15 ₉	0,036	
D	<u>0,51₇</u>	10,5	<u>0,25₅</u>	1,0 ₀	<u>0,22₈</u>	0,14 ₃	0,042	
	0,50		0,25		0,25			
p-Toluidin								
H	0,36 ₈	10,2	0,43 ₀	0,7 ₀	0,20 ₂	0,15 ₁	0,056	
C	0,36 ₇	14,1	0,45 ₁	0,7 ₄	0,18 ₂	0,13 ₆	0,053	
D	<u>0,37₅</u>	24,0	<u>0,43₇</u>	0,7 ₆	<u>0,18₈</u>	0,13 ₆	0,053	
	0,37		0,44		0,19			
Mesidin (246 Trimethylanilin)								
H	0,51 ₇	15,9	0,19 ₃	1,3 ₃	0,29 ₀	0,21 ₇	0,043	
C	0,52 ₂	27,2	0,20 ₄	1,2 ₂	0,27 ₄	0,22 ₀	0,028	
D	<u>0,50₉</u>	42,7	<u>0,22₅</u>	0,9 ₃	<u>0,26₆</u>	0,24 ₅	0,027	
	0,52		0,20		0,28			
246-Trichloranilin								
D	0,84 ₆	45,5	0,10 ₄	1,5 ₄	0,05 ₀	0,16 ₄	0,057	
Cyclohexylamin								
H	0,25 ₅	4,8 ₇	0,66 ₁	2,0 ₁	0,08 ₄	0,28 ₃	0,028	
C	0,24 ₀	6,7 ₉	0,68 ₇	2,1 ₂	0,07 ₃	0,23 ₉	0,033	
D	<u>0,25₉</u>	10,1	<u>0,67₁</u>	2,6 ₀	<u>0,07₀</u>	0,17 ₇	0,044	
	0,25		0,67		0,08			
Aminomethylecyclohexan								
H	0,16 ₀	10,3	0,69 ₀	2,1 ₈	0,15 ₀	0,37 ₂	0,047	
C	0,15 ₉	11,4	0,68 ₉	2,6 ₈	0,15 ₂	0,31 ₁	0,054	
D	<u>0,15₇</u>	15,8	<u>0,71₅</u>	3,5 ₉	<u>0,12₈</u>	0,30 ₅	0,058	
	0,16		0,70		0,14			
Benzylamin								
H	0,44 ₁	4,3 ₃	0,40 ₁	1,7 ₃	0,15 ₈	0,21 ₂	0,021	
C	0,44 ₆	5,2 ₀	0,41 ₄	1,8 ₄	0,14 ₀	0,16 ₆	0,027	
D	<u>0,44₀</u>	14,1	<u>0,41₄</u>	2,2 ₃	<u>0,14₆</u>	0,20 ₄	0,020	
	0,44		0,41		0,15			

formal eingeführten Korrelationszeiten* des dritten Terms zu

$$\bar{\nu}_0 = 1/(2\pi c_0 \sqrt{\tau_D \tau_J}), \quad \Gamma = \sqrt{\tau_D / \tau_J}. \quad (2)$$

So sind im ganzen 7 Parameter anzupassen. Um den dritten Term zu erhalten, ist meist eine sorgfältige Abtrennung der langwelligen Molekülräsonanzen erforderlich, wozu vorteilhafter der Extinktionskoeffizient $\alpha(\bar{\nu})$ in linearer Darstellung verwendet wird. Darauf wird im einzelnen in Ab-

* Der in Gl. (1) aufgenommene Ausdruck von Rocard [27] und Powles [28] für einen Relaxationsvorgang unter Berücksichtigung der Trägheitskräfte ist rein analytisch identisch mit der Lorentz-Gleichung für eine stärker gedämpfte Resonanz.

schnitt 3 berichtet, über die dabei gefundenen Molekülschwingungen in Abschnitt 5. Die auf diese Weise erhaltenen Daten für die drei Gebiete der Dipolabsorption sind Tab. 1 zu entnehmen.

Es sei herausgestellt, daß eine formale Anpassung aller Parameter in einem Schritt nach der Methode der kleinsten Quadrate kaum praktikabel ist. Vielmehr werden nach einer ersten derartigen Analyse des Mikrowellenbandes bis 10 cm^{-1} die hochfrequenten Ausläufer der beiden langwelligen Absorptionsgebiete von den Meßwerten oberhalb 3 cm^{-1} abgezogen. Der verbleibende Rest wird in Resonanzen und das hochfrequente Gebiet der Dipolorientierung zerlegt, dessen Parameter im ersten

Schritt nur überschlägig, jetzt aber zuverlässiger bestimmt werden können. Allerdings reicht sein hochfrequenter Ausläufer bis in den Mikrowellenbereich, was durch eine abschließende Analyse zu berücksichtigen ist. Durch sie ändern sich meist noch die Parameter des benachbarten zweiten Gebietes der Dipolabsorption und die Dispersionsstufe S_A .

2. Momentkomponenten und Dispersionsstufen

Nach der erstmals von Budó [23] durchgeföhrten Modellrechnung sind bei einer frei drehbaren polaren Gruppe zwei Relaxationszeiten zu erwarten. Die längere davon gehört zur molekülfesten Momentkomponente μ_{\parallel} , die parallel zur Rotationsachse der Gruppe liegt und sich daher nur durch Drehung des ganzen Moleküls orientieren kann. Die andere μ_{\perp} steht senkrecht zur innermolekularen Drehachse, bei den untersuchten Aminen die CN-Bindung, und zu ihr gehört die kürzere Relaxationszeit. Bei Inversion gilt entsprechendes, auch dabei orientiert sich nur μ_{\perp} .

Da wir jedoch drei und nicht nur zwei Absorptionsgebiete gefunden haben, stellt sich die Frage nach ihrer Zugehörigkeit zu den beiden Momentkomponenten. Zur Klärung wollen wir letztere aus Daten der Moleküstruktur abschätzen.

Anilin hat nach Messungen im Gas das molekulare Dipolmoment $\mu = 1,49$ D, und der Winkel ϑ , den die CN-Richtung mit der NH₂-Ebene bildet, beträgt etwa 42° [13, 15]. Weiter schätzt man das Partialmoment $\mu(\text{NH}_2)$ aus Moment und Valenzwinkel von NH₃ zu 1,56 D und aus den Daten von NH₂CH₃ zu 1,62 D ab. Damit errechnet sich $\mu_{\perp} = \mu(\text{NH}_2) \sin \vartheta = 1,06 \pm 0,02$ D, woraus man für den Orientierungsproß der beweglichen Momentkomponente das Gewicht in der Relaxationszeit-Verteilung $(\mu_{\perp}/\mu)^2 = 0,51 \pm 0,02$ erhält. Nach den Werten für Anilin in Tab. 1 entsprechen dem der Größe nach aber nicht G_3 oder G_2 allein sondern nur $G_2 + G_3$. Zur Umorientierung der beweglichen Momentkomponente gehören also zwei Prozesse mit unterschiedlichen Zeitkonstanten. Andererseits folgt daraus dann $G_1 = (\mu_{\parallel}/\mu)^2$, was auch für die anderen aromatischen Amine anzunehmen ist.

Die aliphatischen Amine haben, weil die mesomere Wechselwirkung fehlt, ein kleineres Dipolmoment, wodurch sich im wesentlichen μ_{\parallel} erniedrigen dürfte. Andererseits wird auch G_1 niedriger

als bei Anilin beobachtet, weshalb man davon ausgehen kann, daß hier ebenso nur das langwellige Absorptionsgebiet der Relaxation der molekülfesten Momentkomponente zuzuschreiben ist.

Nun hängt allgemein die Dispersionsstufe S_k mit der zugehörigen Momentkomponente μ_k nach der Beziehung zusammen

$$S_k = 4\pi N_A \frac{M_L}{\rho_L} \frac{\varepsilon_s + 2}{3} \frac{n_D^2 + 2}{3} \frac{\mu_k^2}{3kT}, \quad (3)$$

wenn μ_k in D (elektrostatisches Maßsystem) angegeben wird. Dabei sind M_L (Molekulargewicht), ρ_L (Dichte), ε_s (statische Dielektrizitätszahl) und n_D (Brechzahl) Konstanten des Lösungsmittels. So können wir allein aus den Ergebnissen der Absorptionsmessungen die Momente μ_k ausrechnen. Für das Gesamtmoment μ_A * haben wir in Gl. (3) zu setzen $S_k = S_A$, für die Komponente μ_{\parallel} : $S_k = G_1 S_A$ und für μ_{\perp} : $S_k = (G_2 + G_3) S_A$.

Anders als die Dispersionsstufen, vgl. Tab. 3, weichen die Momente von Tab. 2 in den drei ver-

Tab. 2. Dipolmoment μ_A und Momentkomponenten μ_{\parallel} parallel, μ_{\perp} senkrecht zur CN-Bindung, berechnet nach Gleichung (3). Lösungsmittel s. Tabelle 1.

		μ_{\parallel}/D	μ_{\perp}/D	μ_A/D
Anilin	H	0,99 ₈	1,02 ₀	1,42 ₇
	C	1,01 ₂	1,01 ₇	1,43 ₄
	D	0,99 ₉	0,96 ₅	1,38 ₉
	Mittel	1,00	1,00	1,42
p-Toluidin	H	0,73 ₂	0,98 ₈	1,20 ₆
	C	0,72 ₉	0,95 ₇	1,20 ₃
	D	0,73 ₆	0,95 ₀	1,20 ₂
	Mittel	0,73	0,95 ₅	1,20
Mesidin	H	0,94 ₉	0,91 ₇	1,32 ₀
	C	0,93 ₃	0,89 ₃	1,29 ₁
	D	0,92 ₃	0,90 ₇	1,29 ₄
	Mittel	0,93	0,91	1,30
Trichloranilin	D	1,33 ₆	0,57 ₂	1,45 ₃
Cyclohexyl- amin	H	0,63 ₁	1,07 ₈	1,24 ₉
	C	0,60 ₆	1,07 ₇	1,23 ₆
	D	0,62 ₃	1,05 ₅	1,22 ₅
	Mittel	0,62	1,07	1,24
Aminomethyl- cyclohexan	H	0,48 ₁	1,10 ₃	1,20 ₃
	C	0,46 ₄	1,06 ₆	1,16 ₃
	D	0,48 ₀	1,11 ₄	1,21 ₃
	Mittel	0,47 ₅	1,09	1,19
Benzylamin	H	0,82 ₇	0,93 ₂	1,24 ₆
	C	0,81 ₃	0,90 ₇	1,21 ₈
	D	0,83 ₆	0,94 ₃	1,26 ₀
	Mittel	0,82 ₅	0,93	1,24

* Der Index A weist nur auf die Bestimmung aus Absorptionsdaten hin.

wendeten aliphatischen Lösungsmitteln nur wenig voneinander ab. In diesen sind auch besondere Lösungsmittleffekte nicht zu erwarten, und man darf daher für die weitere Diskussion der Übersichtlichkeit halber die Mittelwerte bilden.

Beginnen wir mit der molekülfesten Momentkomponente μ_{\parallel} . Sie ist in p-Toluidin kleiner als in Anilin, was man schon an den gemessenen Absorptionskurven von Abb. 3 unmittelbar ablesen kann: Das niederfrequente Maximum, das von μ_{\parallel} verursacht wird, ist in p-Toluidin niedriger. Das anschließende ausgeprägtere Minimum entsteht hauptsächlich durch seine längere Relaxationszeit τ_1 . Die Differenz in μ_{\parallel} beträgt 0,27 D und ist kleiner als das Toluol-Moment von 0,37 D, weil in der Mesomerie die Donatorgruppen NH_2 und CH_3 in p-Stellung sich gegenseitig behindern. Bei Mesidin ist μ_{\parallel} geringfügig niedriger als bei Anilin, da sich zwar in erster Näherung die Partialmomente der Substituenten kompensieren, aber doch mesomere und induktive Wechselwirkungen mit den *o*-ständigen Methylgruppen nicht auszuschließen sind. Bei Trichloranilin ist μ_{\parallel} beträchtlich größer als in Anilin bei etwa gleichem Gesamtmoment. Man wird hier an eine Festlegung der NH_2 -Gruppe vielleicht durch eine innere H-Brücke denken, wodurch das Molekül nahezu starr ist.

In den drei Molekülen mit aliphatisch gebundener NH_2 -Gruppe ist μ_{\parallel} durchweg kleiner als in Anilin,

weil das mesomere Moment fehlt. Der höhere Wert in Benzylamin gegenüber Cyclohexylamin röhrt von der aromatisch gebundenen CH_2 -Gruppe her, und man erhält ihn in gleicher Größe, wenn man zu $\mu_{\parallel} = 0,69$ D von Cyclohexylamin das Moment von Toluol mit $-0,37$ D vektoriell unter einem Winkel von 110° addiert. In Aminomethylecyclohexan wird μ_{\parallel} etwas kleiner gefunden als in Cyclohexylamin, was schon in dem niedrigeren Wert für G_1 in Tab. 1 zum Ausdruck kommt.

Die sich schneller orientierende Momentkomponente μ_{\perp} der Aminogruppe liegt bei allen untersuchten Molekülen zwischen 0,9 und 1,1 D, vom beträchtlich niedrigeren Wert bei Trichloranilin abgesehen. Letzterer bestätigt noch einmal, daß die Aminogruppe in diesem Molekül im wesentlichen festgelegt ist. Er hat im übrigen mehr formale Bedeutung, denn im Momentquadrat μ_{\perp}^2 sind hier mehrere schnelle Orientierungsprozesse wie Umlagerung der inneren H-Brücke, Drehschwingungen der Gruppe und Libration des ganzen Moleküls zusammengefaßt.

In den aliphatischen Aminen ist μ_{\perp} durchweg geringfügig größer als in aromatischen, worin im wesentlichen zum Ausdruck kommen dürfte, daß die mesomere Wechselwirkung den Winkel ϑ der CN-Bindung gegen die NH_2 -Ebene etwas herabsetzt. Mit $\vartheta = 42^\circ$ in Anilin errechnet sich, wenn man das Moment $\mu(\text{NH}_2)$ als gleich ansetzt, im Mittel für Cyclohexylamin $\vartheta = 45,5^\circ$ und für Aminomethylecyclohexan $\vartheta = 47^\circ$. Zugleich erhält man dabei für alle drei Moleküle in Lösung $\mu(\text{NH}_2) = 1,50$ D. Daß die bewegliche Momentkomponente in Benzylamin sich kleiner ergibt, ist etwas überraschend und könnte vielleicht mit Hyperkonjugation zusammenhängen.

Das Partialmoment $\mu(\text{NC}) - \text{N}$ ist der negative Pol — folgt aus μ_{\parallel} , μ_{\perp} und ϑ für Anilin zu 0,11 D und auf dieselbe Weise für Cyclohexylamin zu 1,67 D. Die Differenz ist das Mesomermoment $-1,56$ D von Anilin, dessen positiver Pol wegen der Elektronenverschiebung in den Ring hinein in der Gruppe liegt. So hat die gesamte feste Momentkomponente μ_{\parallel} in beiden Molekülen entgegengesetzte Richtung; in Anilin zeigt sie vom Ring zur Gruppe.

Bemerkt sei noch, daß bei den aromatischen Aminen μ_{\perp} mit der Zahl der am Benzolring substituierten Methylgruppen sinkt, was für p-Toluidin aber noch innerhalb der Meßunsicherheit bleibt und erst für Mesidin deutlicher wird.

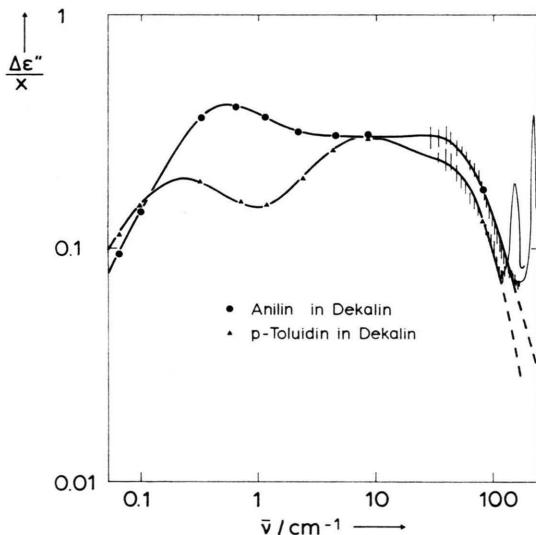


Abb. 3. Dämpfungsinkrement $\Delta\epsilon''/x$ von Anilin und 4-Methylanilin (p-Toluidin) in Dekalin. 20 °C.

		S_A	S_{opt}	ΔS_{FIR}	$S_A - S^*$	$(S_A - S^*)/S^*$
Anilin	H	1,48 ₂	1,59 ₂	0,02 ₂	- 0,08 ₈	- 6%
	C	2,14 ₅	2,38 ₆	0,02 ₇	- 0,21 ₄	- 9%
	D	1,49 ₁	1,71 ₁	0,02 ₈	- 0,19 ₂	- 11%
p-Toluidin	H	1,05 ₈	1,11 ₉	0,03 ₁	- 0,03 ₀	- 3%
	C	1,50 ₉	1,62 ₀	0,03 ₈	- 0,07 ₃	- 5%
	D	1,11 ₆	1,21 ₈	0,02 ₁	- 0,08 ₁	- 7%
Mesidin	H	1,26 ₉	1,37 ₀	0,04 ₈	- 0,05 ₃	- 4%
	C	1,73 ₇	1,92 ₀	0,04 ₆	- 0,13 ₇	- 7%
	D	1,29 ₅	1,45 ₆	0,03 ₇	- 0,12 ₄	- 9%
Trichloranilin	D	1,63 ₁	2,24 ₈	0,26 ₈	- 0,34 ₉	- 18%
Cyclohexyl- amin	H	1,13 ₅	1,16 ₇	0,14 ₃	+ 0,11 ₁	+ 11%
	C	1,59 ₂	1,64 ₅	0,14 ₇	+ 0,09 ₄	+ 6%
	D	1,16 ₀	1,22 ₂	0,11 ₅	+ 0,05 ₃	+ 5%
Aminomethyl- cyclohexan	H	1,05 ₃	1,23 ₁	0,16 ₁	- 0,01 ₇	- 2%
	C	1,40 ₉	1,65 ₇	0,21 ₆	- 0,03 ₂	- 2%
	D	1,13 ₇	1,28 ₇	0,18 ₃	+ 0,03 ₃	+ 3%
Benzylamin	H	1,13 ₀	1,22 ₁	0,11 ₉	+ 0,02 ₈	+ 3%
	C	1,54 ₇	1,63 ₀	0,14 ₉	+ 0,06 ₆	+ 4%
	D	1,22 ₈	1,40 ₇	0,09 ₈	- 0,08 ₁	- 6%

In großen Zügen entsprechen die Momentkomponenten, die bei der Auswertung der Absorptionskurven sich ergeben, in Größe und Änderung bei Substitution dem, was man aus bekannten molekularen Daten und Wechselwirkungen erwarten sollte. Darüber hinaus stimmen die Relaxationszeiten τ_1 in den einzelnen Lösungsmitteln gut mit denen von starren polaren Molekülen ähnlicher Größe und Form überein [29]. In beidem dürfte eine Bestätigung dafür zu erblicken sein, daß die Abtrennung eines Absorptionsgebietes für die rotatorische Orientierung des ganzen Moleküls und seiner molekülfesten Momentkomponente nicht rein formal ist, sondern sich auch molekular-physikalisch begründen läßt.

Wir wollen noch das aus den Absorptionskurven gewonnene gesamte permanente Dipolmoment μ_A mit dem nach der sog. optischen Methode bestimmten vergleichen. In dieser wird die Dispersionsstufe der Dipolorientierung durch $S_{\text{opt}} = \Delta(\epsilon_s - n_D^2)/x$ angenähert, indem der Grenzwert ϵ_∞ durch das Quadrat der Brechzahl bei der Na-D-Linie ersetzt wird. Dabei bleibt die normale Dispersion im Sichtbaren außer acht, und die Atompolarisation, d.h. die Dispersionsstufe der molekularen Eigenschwingungen im IR-Gebiet, wird vernachlässigt. Wir haben $\Delta\epsilon_s/x$ im MHz-Gebiet oder durch Dispersionsmessungen bei m-Wellen bestimmt, $\Delta n_D^2/x$ gemessen und können von ihrer Differenz noch die Dispersionsstufen ΔS_{FIR} abziehen, die zu den bis herauf

Tab. 3. Vergleich der Dispersionsstufen. S_A aus Absorptionsmessungen, $S_{\text{opt}} = \Delta(\epsilon_s - n_D^2)/x$, ΔS_{FIR} aus gemessenen Molekülresonanzen, vgl. Tab. 5, $S^* = S_{\text{opt}} - \Delta S_{\text{FIR}}$.

zu 200 cm^{-1} beobachteten Resonanzen gehören, vgl. Abschnitt 5. Damit erhalten wir

$$S^* = \Delta(\epsilon_s - n_D^2)/x - \Delta S_{\text{FIR}}$$

und vergleichen damit S_A aus der Analyse der Absorptionswerte nach (1). Darin liegt eine weitere Kontrolle unserer Meßreihen und ihrer Auswertung. Ihre Unsicherheit läßt allerdings nur eine Genauigkeit der beiden zu vergleichenden Dispersionsstufen von etwa 3% erwarten.

In der entsprechenden Zusammenstellung von Tab. 3 gibt es sowohl Beispiele, z.B. alle aromatischen Amine, in denen S_A kleiner als S^* ist, als auch solche mit größerem S_A , meist aliphatische Moleküle. Im ganzen dürfte die Absorption der Dipolorientierung durch die drei Gebiete vollständig beschrieben werden. Bei den auftretenden Abweichungen der beiden zu vergleichenden Werte außerhalb der Fehlergrenzen ist zu bedenken, daß S^* noch zusätzlich die anomale und normale Dispersion über zwei Frequenzdekaden enthält.

3. Auswertung der Meßdaten bei Sub-mm-Wellen

In der IR-Spektroskopie ist es der Extinktionskoeffizient α , aus dessen Maximum und Halbwertsbreite Resonanzfrequenz und Dämpfung einer Molekülsschwingung bestimmt werden. Dasselbe bietet sich für das dritte Gebiet der Dipolorientierung an, zumal es auch als sehr stark gedämpfte Resonanz-

linie in (1) angesetzt werden mußte. Um die einzelnen Vorgänge bei der Dipolorientierung zu unterscheiden, ist die lineare α -Darstellung für das gesamte Meßmaterial allerdings ungeeignet, weil die stark hervortretenden Linien der Molekülresonanzen an der ganzen Dispersionsstufe höchstens einige Prozent ausmachen und die Beiträge der beiden langwelligen Absorptionsgebiete die Kurvenform nur unwesentlich bei Wellenzahlen zwischen 0 und 10 cm^{-1} beeinflussen.

Um sie ganz auszuschließen, werden ihre Beiträge mit den Parametern aus der ersten Analyse der Mikrowellendaten berechnet und von den Meßwerten subtrahiert. Wenn die so gewonnenen Kurven $\Delta\alpha(\bar{\nu})$, wie in Abb. 4, bis zu etwa 100 cm^{-1} ein Maximum durchlaufen, was das Fehlen von relativ niederfrequenten Molekülenschwingungen voraussetzt, dann paßt man ziemlich schnell die Parameter $\bar{\nu}_0$, Γ und $G_3 S_A$ für das dritte Gebiet an. Nur muß man darauf achten, daß die in der α -Darstellung sehr niedrigen Meßwerte bei mm-Wellen prozentual in gleicher Weise dabei berücksichtigt werden.

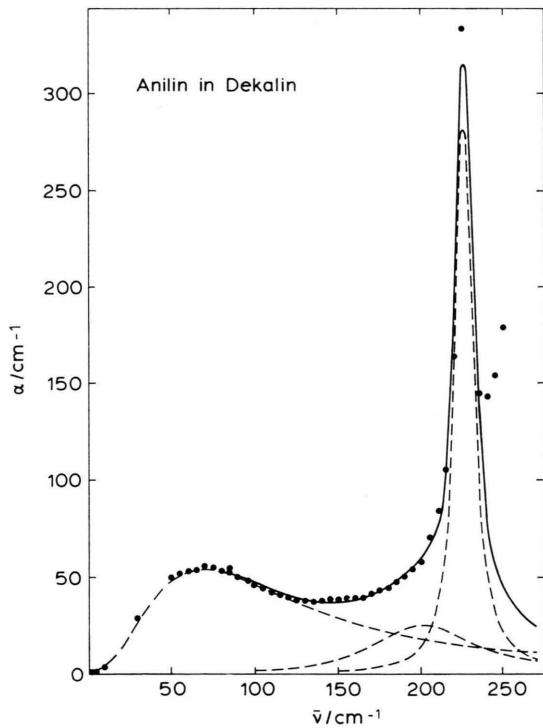


Abb. 4. Anilin in Dekalin 20°C . Extinktionskoeffizient dividiert durch den Molenbruch, abgezogen die Beiträge der Absorptionsgebiete G_1 , τ_1 und G_2 , τ_2 von Tabelle 1.

Häufig liegen aber bereits bei kleinen Wellenzahlen Molekülenschwingungen, so daß deren sehr breite Resonanzkurven mit dem dritten Gebiet der Dipolorientierung verschmelzen und sein Maximum unkenntlich machen, vgl. Abbildung 5. Die Ab-

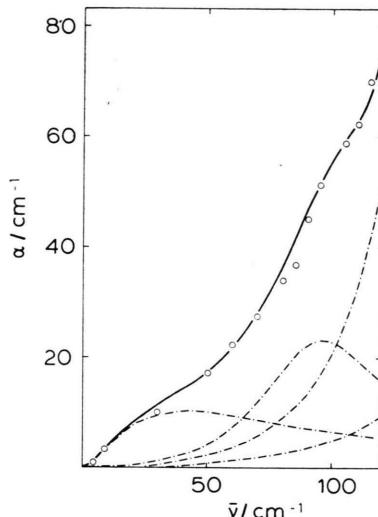


Abb. 5. Aminomethylcyclohexan in n-Hepten wie in Abbildung 4.

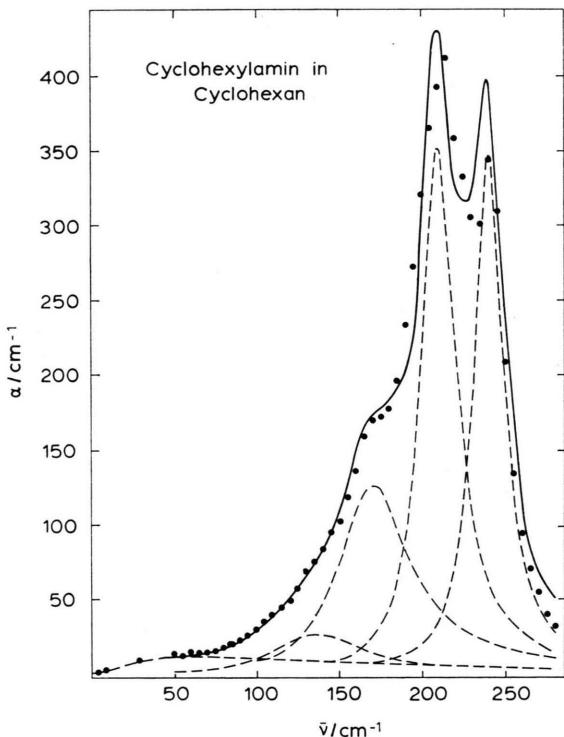


Abb. 6. Cyclohexylamin in Cyclohexan wie in Abbildung 4.

sorptionskurve steigt dann monoton mit der Wellenzahl an, um erst oberhalb der betreffenden Molekülresonanzen meist, wie in Abb. 6, sehr viel steiler abzufallen. In diesen Fällen müssen zunächst die Resonanzen — zweckmäßig bei den hochfrequenten, aufgelösten angefangen — durch Lorentz-Kurven approximiert werden, damit man orientierende Daten für Maximum und Halbwertsbreite des dritten Gebietes erhält. Die schließlich so gewonnenen Angaben über $\bar{\nu}_0$ und Γ sind naturgemäß von größerer Unsicherheit, nur der Wert für die Dispersionsstufe S_A wird davon weniger berührt.

4. Orientierung der Aminogruppe

Als Grundlage zur Diskussion sind in Tab. 4 noch einmal die charakteristischen Daten für das dritte Gebiet der Dipolorientierung aufgeführt, welche aus dieser Anpassung in anderer Form bereits bei der Diskussion der Dispersionsstufe verwendet wurden. Hier werden nämlich die Parameter der Schwingungen angegeben, welche aus den Korrelationszeiten der Tab. 2 nach (2) sich formal errechnen. Bei $\bar{\nu}_0$

nimmt die Lorentz-Kurve ihr Maximum an, und die Dämpfungskonstante Γ ist ihre relative Halbwertsbreite $\Delta\bar{\nu}_{1/2}/\bar{\nu}_0$. Die angegebenen Fehlergrenzen beziehen sich nicht allein auf die Schwankungen zwischen den einzelnen Lösungsmitteln, sondern drücken auch die Unsicherheit für die gesamte Auswertung der betreffenden Kurven aus, die bei den Einzeldaten nicht vermerkt wird.

Bei den aromatischen Aminen, von Trichloranilin abgesehen, gehört zum dritten Gebiet die Inversion der NH_2 -Gruppe. Im Gas wird der niedrigste Inversionsübergang von Anilin bei 41 cm^{-1} , von p-Toluidin bei 33 cm^{-1} beobachtet [15, 16], und die Resonanzlinie ist sehr viel schmäler als in verdünnter Lösung. Hier ist die Dämpfungskonstante Γ so groß, daß die klassische Schwingung im Ensemblemittel durch die hohe Stoßzahl den aperiodischen Grenzfall überschreitet. Dadurch überdeckt die „Linie“ ein sehr breites Band, dessen „Mitte“, gekennzeichnet durch das α -Maximum, bei höheren Wellenzahlen als im Gas liegt. Die durch herabgesetzte Mesomerie bedingte Verschiebung bei p-Toluidin gegenüber Anilin zu kleineren Wellenzahlen ist zwar angedeutet, aber in Lösung nicht mit Sicherheit zu bestätigen.

Die zugehörige Dispersionsstufe S_3 ist für die bewegliche Momentkomponente μ_\perp zu klein, zu letzterer gehört vielmehr auch noch das zweite Gebiet. Wenn dieses mit hinzugenommen wird, so verschiebt sich in der α -Darstellung das Maximum zwar um einige cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen, und die Halbwertsbreite nimmt etwas zu. Doch das veranschaulicht mehr die geringe Zweckmäßigkeit der α -Darstellung, wenn es um die Aufteilung der gesamten Dispersionsstufe geht [21, 30]. Die in Abschnitt 2 eingehend diskutierten $\Delta\epsilon''/\omega$ -Kurven stellen nämlich sicher, daß zur Orientierung von μ_\perp auch längere Zeitkonstanten aus dem Bereich von 1 ps gehören. Nach den Erfahrungen bei starren Molekülen, z.B. Chlorbenzol bzw. p-Chlortoluol [21], fällt die Poley-Absorption durch Libration des ganzen Moleküls in diesen Zeit- bzw. Frequenzbereich. Auf die molekülfeste Momentkomponente der Amine übertragen, ergibt dieser Poley-Anteil Werte für G_2 von 0,05 oder 0,03 bei Anilin bzw. p-Toluidin, also nur einen Bruchteil des beobachteten, vgl. Tabelle 1. Schwingungen der NH_2 -Gruppe liegen bei höheren Frequenzen, so daß für den größten Teil des zweiten Gebietes nur eine langsamere Orientierung der Komponente μ_\perp in Molekülen in

Tab. 4. Das dritte (hochfrequente) Absorptionsgebiet der Dipolorientierung. Daten der angepaßten Lorentz-Kurve.

		$\bar{\nu}_0/\text{cm}^{-1}$	Γ	S_3
Anilin	H	65	2,2	0,39 ₆
	C	70	2,1	0,53 ₀
	D	69	1,9	0,34 ₀
	Mittel	68 ± 3	$2,1 \pm 0,2$	—
p-Toluidin	H	58	1,6 ₅	0,21 ₃
	C	63	1,6	0,27 ₄
	D	62	1,6	0,21 ₁
	Mittel	61 ± 3	$1,6 \pm 0,1$	—
Mesidin	H	55	2,2 ₅	0,36 ₈
	C	67	2,8	0,47 ₆
	D	65	3,0	0,34 ₅
	Mittel	62 ± 6	$2,7 \pm 0,4$	—
Trichloranilin	D	55 ± 8	$1,7 \pm 0,3$	0,08 ₁
Cyclohexyl- amin	H	60	3,2	0,09 ₅
	C	60	2,7	0,11 ₆
	D	60	2,0	0,08 ₂
	Mittel	60 ± 10	$2,6 \pm 0,6$	—
Aminomethyl- cyclohexan	H	40	2,8	0,15 ₈
	C	41	2,4	0,21 ₄
	D	40	2,3	0,14 ₅
	Mittel	40 ± 10	$2,5 \pm 0,3$	—
Benzylamin	H	80	3,2	0,17 ₉
	C	80	2,5	0,21 ₆
	D	83	3,2	0,18 ₀
	Mittel	81 ± 5	$3,0 \pm 0,5$	—

Frage kommt, bei denen die Inversion verzögert wird. Dabei könnte man vielleicht an eine vorübergehende Festklemmung der Gruppe durch ein benachbartes Lösungsmittelmolekül außerhalb der Winkellage mit maximaler Mesomerie oder auch an eine Potentialmulde bei Orientierung der Aminogruppe in der Ringebene denken.

Daß zwei Absorptionsgebiete zur beweglichen Momentkomponente μ_{\perp} gehören, konnte Eloranta [12] ohne die FIR-Daten nicht erkennen, und die in seinen Analysen extrapolierten kurzzeitigen Relaxationsparameter für Libration und stoßinduzierte Dipole müssen jetzt korrigiert werden. Außerdem treten in den von ihm überwiegend benutzten aromatischen Lösungsmitteln die Unterschiede in der Assoziation ihrer Moleküle mit der Aminogruppe besonders hervor, was in seiner Diskussion einen großen Raum einnimmt.

Die drei untersuchten aliphatischen Amine haben durchweg eine niedrigere Dispersionsstufe für ihr drittes Gebiet, und das Gewicht des zweiten ist beträchtlich größer. Wegen des kleineren molekularen Moments μ_{\parallel} sind die Beiträge der Libration des ganzen Moleküls dafür unbeträchtlich, so daß die Orientierung der Gruppe sich überwiegend in diesem zweiten Gebiet niederschlagen dürfte. Die zugehörigen Relaxationszeiten sind länger als die Werte von τ_2 bei den aromatischen Aminen, und sie steigen mit der Viskosität der Lösung an, wie bereits von Eloranta auch in aromatischen Lösungsmitteln und in Abhängigkeit von der Temperatur an Cyclohexylamin gefunden wurde [12]. Das kann man als Hinweis darauf ansehen, daß hier eine Orientierung der Gruppe durch Rotation vorliegt; dafür spricht weiter, daß die Drehachse bei aliphatischen Molekülen eine reine σ -Bindung ist, also keinen Doppelbindungscharakter hat. — Zwar ist auch beim Ammoniak als aliphatischem Molekül die Inversionslinie wohlbekannt, liegt aber unter 1 cm^{-1} Wellenzahl. Das Maximum des zweiten Absorptionsgebietes der aliphatischen Amine finden wir dagegen aber bei höheren Frequenzen; für einen etwa dazugehörenden Inversionsvorgang müßte die Potentialschwelle niedriger als im Ammoniak sein und noch vom Lösungsmittel abhängen, was nicht unmittelbar verständlich wäre.

Die Abtrennung des dritten Gebietes macht bei den aliphatischen Aminen erhebliche Schwierigkeiten, weil es nicht nur ein kleines Gewicht hat, sondern auch von Molekülresonanzen verdeckt ist.

Das dazugehörige Absorptionsband ist überdies sehr breit, meist breiter als bei aromatischen Aminen. So bleiben die Daten für die Mittenfrequenz besonders unsicher. Man muß wohl offenlassen, ob ihm in dieser Zusammenfassung viel mehr als nur formale Bedeutung zukommt, d.h. vermutlich überlagern sich darin mehrere molekulare Orientierungsprozesse. Dafür kämen stark gedämpfte Drehschwingungen der polaren Gruppe in Frage, wie auch schon früher bei Molekülen, z.B. mit Chlor-methyl- und Methoxy-Gruppe, ein FIR-Anteil von vergleichbarem Gewicht beobachtet wurde [31].

In den beiden Molekülen mit Aminomethylgruppe hat das dritte Absorptionsgebiet, mit dem des zweiten verglichen, ein höheres Gewicht, die zugehörige sich orientierende Momentkomponente ist also größer. Man wird das mit einer Drehbarkeit um die CC-Achse in Verbindung bringen, wodurch die Möglichkeiten für Drehschwingungen sich vermehren.

5. Molekülschwingungen

Um die Absorption durch Orientierung des permanenten Dipols nach hohen Wellenzahlen hin abzugrenzen, mußten die dort sich bemerkbar machenden Molekülschwingungen berücksichtigt werden. Sie liefern zwar keinen Beitrag zur Dispersionsstufe S_A , aber die aus den Meßwerten abgeleiteten Daten werden trotzdem in Tab. 5 zusammengestellt. Die zugehörige Dispersionsstufe ΔS_L erhält man aus den Absolutwerten von α beim Anpassen der Lorentz-Kurven; sie hängt von der Zahl der Dipolmoleküle in der Volumeneinheit und wegen des Faktors des inneren Feldes von der Brechzahl des Lösungsmittels ab, ebenso wie es bei S_A für die Dipolorientierung nach (3) der Fall ist. Die Werte in den einzelnen Lösungsmitteln sind daher erst vergleichbar, wenn man z.B. $\Delta S_L/S_A$ betrachtet. Zugleich läßt sich an dieser Größe unmittelbar erkennen, wie klein die zu den einzelnen Molekülschwingungen gehörige Dispersionsstufe ist, verglichen mit der für die Orientierung des permanenten Moments.

Anilin hat, gut getrennt vom Band der Inversionsabsorption, eine starke Linie bei $225,5 \text{ cm}^{-1}$, wie in Abb. 4 zu sehen. Im Spektrum des freien Moleküls beobachtet man eine vergleichbare Linie bei etwas höheren Wellenzahlen (236 cm^{-1}), die als Differenz der beiden niedrigsten Übergänge von

Tab. 5. Molekülschwingungen im fernen Infrarot. Mittelwerte aus drei Lösungsmitteln.

	$\bar{\nu}_0/\text{cm}^{-1}$	Γ	$\Delta S_L/S_A$
Anilin	195	0,31	0,005
	225 ₅	0,06	0,010
p-Toluidin	155	0,15	0,024
Mesidin	132	0,29	0,004
	183	0,09	0,028
Trichloranilin	107	0,23	0,014
	147	0,43	0,151
Cyclohexylamin	132	0,60	0,03
	170	0,30	0,03
	212	0,15	0,038
	240	0,08	0,011
Aminomethyl-cyclohexan	106	0,55	0,046
	146	0,25	0,038
	209	0,23	0,058
	247	0,10	0,013
	170	0,28	0,036
Benzylamin	211	0,18	0,008
	235	0,17	0,043

Torsion und Inversion der NH_2 -Gruppe interpretiert wird [15]. In Mesidin und p-Toluidin rückt die erste starke Linie mit 183 bzw. 155 cm^{-1} näher an das Inversionsmaximum heran, das dadurch nicht mehr so gut zu erkennen ist. Es dürfte sich dabei um dieselbe Eigenschwingung handeln. Die beobachtete Linie ist bei Anilin sehr unsymmetrisch mit einem flacheren, niederfrequenten Abfall, so daß sich noch ein nicht aufgelöster schwacher Satellit bei kleineren Wellenzahlen abspalten läßt, der bei Mesidin sogar in Abb. 1 zu erkennen ist.

Trichloranilin zeigt ein sehr breites, vermutlich nicht aufgelöstes Absorptionsband um 147 cm^{-1} , das noch durch eine Lorentz-Kurve sehr hoher Dämpfung anzunähern ist mit einem schwächeren, langwelligen Trabanten. Für diese Eigenschwingungen dürften die Chloratome am Ring maßgebend sein.

Die FIR-Spektren der untersuchten aliphatischen Amine sind durch zwei sehr starke Linien bei etwa 210 und 240 cm^{-1} gekennzeichnet, vgl. Abbildung 6. In deren langwelligen Ausläufern deuten sich noch ein oder zwei weitere Resonanzen zum Teil unmittelbar an, oder sie ergeben sich mit entsprechend unsichereren Parametern erst bei der Zerlegung in Lorentz-Kurven.

Im ganzen gelingt es jetzt mit der Ausdehnung der Messungen in das FIR-Gebiet, alle Orientierungsvorgänge der NH_2 -Gruppe in dem von ihnen verursachten Absorptionsband zu erfassen. Aus den damit gewonnenen Dispersionsstufen lassen sich Werte für das permanente Dipolmoment von primären Aminen in der Lösung und für seine Komponenten mit innermolekularer Beweglichkeit ableiten. Ihr Orientierungsvorgang ist aber bei keinem der untersuchten Moleküle einheitlich, auch nicht bei denen mit aromatischer Aminogruppe, wo jetzt auch die zur Inversion gehörende Absorptionsbande ausgemessen worden ist. Die vorgeschlagene Aufteilung des Absorptionsspektrums in Gebiete für die Dipolorientierung und Molekülschwingungen liefert eine erste Übersicht. Zur Klärung von Details wären weitere und genauere Messungen besonders im Bereich von 20 bis 60 cm^{-1} sehr nützlich.

- [1] E. Fischer, Naturwiss. **33**, 368 (1946).
- [2] E. Fischer, Z. Elektrochemie **53**, 16 (1949).
- [3] E. Fischer, Z. Naturforsch. **4a**, 707 (1949).
- [4] E. Fischer u. M. Ergun, Z. Naturforsch. **12a**, 241 (1957).
- [5] G. Klages, F. Hufnagel u. H. Kramer, Arch. Sci. **12**, 14 (1959), fasc. spéc.
- [6] H. Kramer, Z. Naturforsch. **15a**, 66 und 974 (1960).
- [7] E. N. DiCarlo u. C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 3638 (1962).
- [8] M. Davies, Z. Naturforsch. **17b**, 854 (1962).
- [9] P. Knobloch u. M. Stockhausen, Angew. Chemie **76**, 186 (1964).
- [10] M. Stockhausen, Z. Naturforsch. **19a**, 1317 (1964).
- [11] P. Knobloch, Ber. Bunsen phys. Chem. **69**, 296 (1965).
- [12] J. K. Eloranta, Z. Naturforsch. **27a**, 1652 (1972); ibid. **28a**, 82 (1973).
- [13] M. Quack u. M. Stockburger, J. Molec. Spect. **43**, 87 (1972).
- [14] D. G. Lister, J. K. Tyler, I. H. Hog u. N. W. Larsen, J. Molec. Struct. **23**, 253 (1974).
- [15] N. W. Larsen, E. L. Hansen u. F. M. Nicolaison, Chem. Phys. Let. **43**, 584 (1976).
- [16] R. A. Kydd u. P. J. Krueger, J. Chem. Phys. **69**, 827 (1978) und J. Chem. Phys. **72**, 280 (1980).
- [17] H. Kramer, Z. Physik **157**, 134 (1959).
- [18] K. Kreuter, Z. Naturforsch. **23a**, 1728 (1968).
- [19] H. Kilp, Z. angew. Phys. **30**, 288 (1970).
- [20] H. Kilp, J. Phys. E. Sci. Instrum. **10**, 985 (1977).
- [21] R. Delker u. G. Klages, Z. Naturforsch. **36a**, 611 (1981).
- [22] J. P. Poley, J. Appl. Sci. Res. **B4**, 337 (1955).
- [23] A. Budó, Physik. Z. **39**, 706 (1938) und J. Chem. Phys. **17**, 686 (1949).
- [24] H. Fröhlich, Theory of Dielectrics, Clarendon Press, Oxford 1958.
- [25] Siehe C. J. F. Böttcher u. P. Bordewijk, Theory of Electric Polarisation II, Elsevier, Amsterdam 1978.
- [26] B. Quentrec u. P. Bezot, Molec. Phys. **27**, 879 (1974).
- [27] Y. J. Rocard, J. Physique Radium **4**, 247 (1933).
- [28] J. G. Powles, Trans. Faraday Soc. **44**, 802 (1948).
- [29] F. Hufnagel, Z. Naturforsch. **25a**, 1143 (1970).
- [30] C. J. Reid u. M. W. Evans, Mol. Physics **40**, 1357 (1980).
- [31] G. Klages u. G. Krauss, Z. Naturforsch. **26a**, 1272 (1971).