

tisch berechnete Rotationsisotopieaufspaltung zwischen die Isotopenlinien 194 und 196 für die höchsten Rotationslinien ist $\Delta\sigma_r=0,03\text{ cm}^{-1}$. Angenommen, daß die untersuchten Banden zu den Schwingungsübergängen (0–0) und (1–0) gehören, ist die theoretische Schwingungsisotopieaufspaltung $\Delta\sigma_v=0,05\text{ cm}^{-1}$ für die (1–0)-Bande. Die experimentell bestimmte Auflösungsgrenze in dem aktuellen Spektralgebiet ist $0,13\text{ cm}^{-1}$.

Die Bandenkonstanten in cm^{-1} sind in der Tabelle angegeben.

Herrn Professor A. LAGERQVIST, der uns mit wertvollen Rat-schlägen unterstützt hat, sprechen wir unseren besten Dank aus.

Zustand	B_v	D_v	Über-gang $v'-v''$	Lage des Banden-kopfes in Ångström
$X\ ^2\Delta_{5/2}$ $v=0$	7,10	$2,5\cdot 10^{-4}$		
$\ ^2\Delta_{5/2}$ $v=0$	5,54	$3,7\cdot 10^{-4}$	0 – 0	4547,2
$\ ^2\Delta_{5/2}$ $v=1$	5,25	$3,8\cdot 10^{-4}$	1 – 0	4245,4

Tab. 1.

Dielektrische Messungen an Plexiglas mit Frei-raumwellen bei 36 und 42 GHz

Dielektrische Untersuchungen an Kunststoffen im Bereich der cm- und mm-Wellen. 4. Mitteilung ¹

VON JOACHIM HAASE, EBERHARD SISTIG UND WERNER ZEIL

Lehrstuhl für Chemische Physik der Universität Kiel *

(Z. Naturforschg. **19 a**, 660–661 [1964] ; eingegangen am 9. März 1964)

Mit den zu höheren Frequenzen hin abnehmenden Dimensionen der Hohlleiter und der Verkürzung der Wellenlänge wird dem Verfahren, zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten das Stehwellenfeld mit Hilfe von Meßleitungen abzutasten, aus Gründen der mecha-nischen Genauigkeit eine Grenze gesetzt. Zudem steigt die Eigendämpfung der Hohlleiter mit abnehmender Wellenlänge stark an. Es wurde daher versucht, das aus der Optik bekannte Interferenzverfahren zur Messung des Brechungsindex in den Mikrowellenbereich zu über-tragen.

Aufbauend auf der von RABENHORST ² beschriebenen Anordnung wurde die Mikrowelle von einer Sende-antenne auf die dielektrische Platte gestrahlt und die reflektierte Welle wieder mit einer Antenne empfangen. Während der Sendehornstrahl fixiert war, ließ sich die Empfangsantenne auf einem Halbkreis bewegen. Im Zentrum des Laufkreises war zur Befestigung der Plexi-glasplatte eine Metallplatte so verschiebbar angebracht worden, daß sich die den Antennen zugekehrte Kunst-stoffoberfläche stets im Drehpunkt befand. Zur Kon-struktion der Hornantennen ** wurden die Diagramme von RHODES ³ und SILVER ⁴ herangezogen und die Di-mensionierung nach dem günstigsten Kompromiß zwi-schen Anpassung und Gewinn ausgewählt. Als Oszilla-toren standen die Klystrons 35V10 und 40V10 der Fa. Oki, Tokyo, zur Verfügung.

Im 36 GHz-Bereich (Hohlleiternorm RG-96/U) ließ sich die Frequenz mit Hilfe einer Mikrowellenfrequenz-

dekade FD 3 und eines Synkriminators FDS 3 der Fa. Schomandl KG München stabilisieren, indem ein Teil der Mikrowellenstrahlung über einen Richtkoppler auf einen Mischkopf des Typs V 517 der Fa. Narda geführt wurde. Da im 42 GHz-Gebiet (Hohlleiternorm RG-97/U) kein Richtkoppler vorhanden war, wurde ein Übergangsstück von RG-96/U auf RG-97/U gebaut, um die V-Band-Anlage benutzen zu können. Mit dieser An-ordnung gelang es unter Verwendung der 42. Oberwelle das Klystron bei 42,03364 GHz auf $\pm 10\text{ kHz}$ direkt zu stabilisieren. Als Misch- und Empfangsdioden dienten speziell ausgewählte Exemplare des Typs 1 N 446 und 1 N 53 der Fa. Sylvania. Die Anzeige erfolgte über einen DC-Mikrovolt-Ammeter-Verstärker der Fa. Hew-lett-Packard.

Zur Berechnung wurde vorläufig angenommen, daß die Abhängigkeit des Realteils der Dielektrizitätskon-stanten von den dielektrischen Verlusten vernachlässig-bar ist. Mit der MAXWELL-Beziehung $\epsilon=n^2$ ergab sich unter Berücksichtigung des Phasensprunges an der Met- allplatte die aus der Optik bekannte Gleichung:

$$\epsilon' = \frac{(2m+1)^2}{(2d)^2} \frac{(\lambda_0)^2}{4} + \sin^2 \alpha.$$

Hierbei bedeuten: α = Winkel des Interferenzminimums, m = Anzahl der Ordnungen, d = Dicke der dielektrischen Platte, λ_0 = die Wellenlänge im freien Raum.

Ergebnisse

An vier Plexiglasplatten verschiedener Dicke wurden bei Zimmertemperatur (22 °C bis 24 °C) folgende Werte gemessen:

Dicke mm	ϵ' bei 36 GHz	ϵ' bei 42 GHz
47,3	2,561	2,588
46,2	2,561	2,557
27,6	2,535	2,534
24,3	2,538	2,552

¹ 1. Mitteilung: J. HAASE, E. SISTIG u. W. ZEIL, Z. Natur-forschg. **18 a**, 883 [1963]. – 2. Mitteilung: W. ZEIL u. E. SISTIG, Kolloid-Z., im Druck. – 3. Mitteilung: E. SISTIG u. W. ZEIL, Z. phys. Chem., N.F., im Druck.

* Gültige Anschrift: Karlsruhe, Hertzstr. 16, Bau 35 (West-hochschule).

² H. RABENHORST, Ann. Phys., Lpz. (6. Folge), **16**, 163 [1955].

** Die Antennen wurden von Fräulein Dr. E.-M. AMRHEIN kon-struiert, der wir auch an dieser Stelle danken.

³ D. RHODES, Proc. I.R.E. **36**, 1101 [1948].

⁴ S. SILVER, Microwave Antenna Theory and Design, Mc-Graw-Hill, New York 1949.



Als Mittelwert ergab sich

$$36 \text{ GHz: } \bar{\epsilon}' = 2,54_9 \pm 0,01_2,$$

$$42 \text{ GHz: } \bar{\epsilon}' = 2,55_8 \pm 0,01_5.$$

Die Genauigkeit in der Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten hängt hauptsächlich von der Planparallelität der dielektrischen Platten ab. Die Abweichungen der ϵ' -Werte, die aus drei Interferenzminima der gleichen Platte berechnet waren, lagen zwischen $\Delta\epsilon' = 0,006$ und $0,0026$.

Zum Vergleich wurde nach der von ROBERTS und HIPPEL⁵ veröffentlichten Impedanzmethode bei 36 GHz die Dielektrizitätskonstante zu $\epsilon' = 2,56 \pm 0,01$ gemessen.

Im Rahmen der angegebenen Fehlerbreiten dürfen beide Methoden im V-Band-Bereich als gleichwertig angesehen werden; die Übereinstimmung der Ergebnisse rechtfertigt die Fortsetzung der dielektrischen Untersuchungen bei Frequenzen über 36 GHz mit der beschriebenen Reflektometer-Anordnung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik A.G. Ludwigshafen danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Der Firma Röhm & Haas, Darmstadt, sind wir für die Überlassung und Bearbeitung der Plexiglasplatten zu Dank verpflichtet.

⁵ S. ROBERTS u. A. v. HIPPEL, J. Appl. Phys. **17**, 610 [1946].

ESR-Untersuchungen zur Eigenradiolyse tritiummarkierter Amino- und Dicarbonsäuren

Von G. LASSMANN und W. DAMERAU

Institut für Biophysik der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin *

und H. HERZMANN

Institut für Angewandte Isotopenforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin *

(Z. Naturforschg. **19 a**, 661—662 [1964]; eingegangen am 10. April 1964)

Bei Elektronenspinresonanz-(ESR)-Untersuchungen über die Radiolyse organischer Moleküle im Festkörperrgitter erfolgte die Bestrahlung mit energiereicher Strahlung bisher in der Regel von außen. Die Befunde vieler Arbeiten der letzten Jahre haben ergeben, daß in fast allen organischen Kristallen nach hinreichend intensiver äußerer Bestrahlung mit γ - oder RÖNTGEN-Strahlen paramagnetische Zentren (meistens Radikale) gebildet werden, die eine Zeitlang beständig sind. Es war deshalb anzunehmen, daß auch in Verbindungen, die mit radioaktiven Isotopen markiert sind, durch die Zerfallsenergie Radikale erzeugt werden.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden begonnen, um das Studium strahleninduzierter Radikale mit der ESR auch auf die Eigenradiolyse markierter Verbindungen auszudehnen. Durch die Wahl der Aminosäuren als Versuchsobjekt wurde der Frage nach der Strahlenschädigung durch Inkorporation radioaktiver Nuklide Rechnung getragen. Darüber hinaus erschließt die Kenntnis der Stufen, über die sich eine markierte Substanz zersetzt, Möglichkeiten zur Verringerung der Eigenradiolyse durch geeignete Aufbewahrungsbedingungen.

Von KROH et al. wurde bei ESR-Messungen Tritiumwasser als β -Strahler der Substanz beigemischt, um

die unerwünschten Glasresonanzen bei äußerer Bestrahlung zu vermeiden¹.

Eine Eigenbestrahlung durch direkte ³H-Substitution der zu untersuchenden Substanz wurde kürzlich vorgeschlagen, und es konnten ESR-Signale von tritiierten Substanzen nachgewiesen werden². Im weiteren soll die Ursache der Radikalbildung in direkt mit ³H-markierten Molekülen näher betrachtet werden. Dazu wurden an ³H-substituierten Verbindungen quantitative ESR-Messungen begonnen.

Zur Untersuchung gelangten feste polykristalline Amino- und Dicarbonsäuren sowie Asparagin (siehe Tabelle), die mit der Gasaustauschmethode nach WILZBACH³ bzw. mit Tritiumwasser tritiiert wurden.

Die tritiumhaltigen Substanzen wurden mehrere Monate bei Zimmertemperatur aufbewahrt, bis sich ³H- β -Zerfälle in genügend großer Anzahl ereignet hatten. Darauf wurden die Proben in einem X-Band-ESR-Spektrometer gemessen und die Spektren quantitativ ausgewertet.

Zur Radikalausbeutemessung wurde unmittelbar nach jeder Messung das Spektrum einer Zuckerkohle-Eichprobe bekannten Spingehalts unter gleichen Spektrometerbedingungen im H_{102} -Rechteckresonator aufgenommen. Nach Integration der 1. Ableitung der Spektren von Meß- und Eichprobe mit einem mechanischen Integrator wurde aus dem Verhältnis der Flächen gewichte die Absolutzahl der Radikale in der Meßprobe ermittelt. Die Eichung der Zuckerkohle erfolgte gegen eingewogene Mikromengen von festem DPPH (Titer 95%). Um eine unterschiedliche Veränderung der Resonatorgüte durch die beiden Proben zu erfassen, haben wir sowohl bei Zuckerkohle als auch bei DPPH dieselbe Menge einer ZnS/0,05% Mn²⁺-Probe mitgemessen⁴. Diese Substanz zeigt 6 starke Hyperfeinstrukturlinien vom Mn²⁺-Ion, wobei die Mitte bei $g = 2,00$ in einer Breite von ca. 30 Gauß frei bleibt. Die Amplituden der

* Berlin-Buch, Lindenberger Weg 70.

¹ J. KROH, B. C. GREEN u. J. W. T. SPINKS, Nature, Lond. **189**, 655 [1961].

² W. DAMERAU, G. LASSMANN u. H.-G. THOM, Z. Phys. Chem. (Leipzig) **223**, 99 [1963].

³ K. E. WILZBACH, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1013 [1957].

⁴ Für die freundliche Überlassung dieser Probe danken wir Herrn Dr. ULBERT aus Prag.