

Dielektrische Dispersion wäßriger Aminosäure- und Harnstoff-Lösungen im Zentimeter-Bereich

E. LERTES, R. JAENICKE und H. HARTMANN

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt/Main

(Z. Naturforsch. 21 a, 1315—1316 [1966]; eingegangen am 18. Juni 1966)

Zur Untersuchung des Zwitterionen-Charakters von Aminosäuren in wäßriger Lösung wurde aus der Grenzflächen-Reflexion im Hohlleiter die relative Änderung des Realteils der Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von Frequenz (0,909 und 3,10 cm), Konzentration (0,25—1,5 Mol/l) und pH-Wert (pH 3—10) bestimmt. Als Referenzsystem diente reines Wasser. Das Auflösungsvermögen der relativen Änderung des Stehwellenverhältnisses m betrug $\Delta m/m = 1/60$.

Es ergaben sich für alle untersuchten Aminosäuren ebenso wie für Harnstoff (3—10 Mol/l, pH 3—12) negative dielektrische Inkremente, deren Beträge für den Fall der Aminosäuren im isoelektrischen Punkt ein Maximum zeigen. Daraus folgt, daß der Zwitterionen-Charakter auch im Zentimeter-Bereich nachweisbar ist. Im Falle des Harnstoffs können die dielektrischen Inkremente als Maß für den Quasi-Ionen-Charakter des Moleküls angesehen werden.

Untersuchungen der dielektrischen Dispersion wäßriger Ampholyte lassen auf den Zwitterionencharakter der gelösten Verbindungen schließen. Harnstoff kann dabei als Modell der Peptidbindung dienen und überdies auf seinen hypothetischen Ionencharakter hin geprüft werden. Im folgenden werden vorläufige Ergebnisse von Messungen der Grenzflächenreflexion im Hohlleiter an wäßrigen Lösungen von Glycin, Alanin, Aminobuttersäure, Norvalin und Harnstoff bei Variation der Frequenz, der Konzentration und des pH-Wertes mitgeteilt. Die Messungen wurden bei 0,909 und 3,10 cm in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,25 und 1,5 Mol/l (Aminosäuren) bzw. 3 bis 10 Mol/l (Harnstoff) ausgeführt. Die schematische Darstellung der Apparatur zeigt Abb. 1. Die Länge der Proben wurde so gewählt, daß die eindringende Mikrowelle bis zum Kurzschluß absorbiert wird.

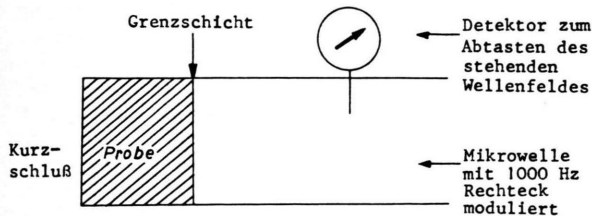


Abb. 1.

Die Änderung Δm des Stehwellenverhältnisses m der Lösungen im Vergleich zum Wert für reines Wasser (0,1—0,2 $\mu S/cm$) liefert dabei für den Fall der Grenzflächenreflexion gemäß

$$\Delta \epsilon' = 2(\epsilon' (H_2O) - q) \Delta m/m \quad (1)$$

¹ A. R. v. HIPPEL, Dielectric Materials and Applications, Technology Press MIT, J. Wiley, New York, Chapman & Hall, London, 2. Aufl. 1958, S. 361.

² K. EBERTS, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1957, S. 120.

ein Maß für die Änderung der Dielektrizitätskonstante ϵ' des Referenzsystems, wobei $q = (\lambda_0/2b)^2$ die Hohlleiterkonstante für H_{10} -Wellen darstellt.

Die Bestimmungsgleichung (1) ist als Näherung im Fehlerbereich der Apparatur hinreichend genau.

Für reines Wasser wurden die in Tab. 1 zusammengestellten dielektrischen Daten zugrunde gelegt. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von HCOOH, HCl bzw. NaOH eingestellt. Äquivalente Zugaben zu Wasser als Referenzsystem ergaben keine meßbaren dielektrischen Effekte.

Wellenlänge λ_0 in cm	Temp. °C	ϵ'	$tg \delta = \epsilon''/\epsilon'$	Literatur
0,909	24	30	0,31	¹
3,10	24	55	0,54	^{2, 1} interpoliert

Tab. 1. Dielektrische Daten von reinem Wasser.

Stoff ^a	C Mol/Liter	pH	$\Delta \epsilon'$	
			0,909 cm	3,10 cm
Glycin	1	6,0 ± 0,1	−1,8	−2,2
DL- α -Alanin	1	6,0 ± 0,1	−4,5	−7,2
	1,5	3,3 ± 0,2	−2,4	—
	1,5	6,0 ± 0,1	−6,2	—
	1,5	10 ± 0,2	−1	—
β -Alanin	1	6,2 ± 0,1	−1,8	−2,2
	1,5	6,2 ± 0,1	−3,6	−4,4
DL- α -Aminobuttersäure	0,5	6,0 ± 0,1	−1,8	−4,9
	1,0	4,1 ± 0,1	−4,4	−6,6
	1,0	6,0 ± 0,2	−6,6	−10,3
	1,0	8,7 ± 0,2	−4,2	−5,06
DL- β -Aminobuttersäure	0,5 Mol	6,2 ± 0,2	−1,8	−4,07
	1	6,6 ± 0,2	−4,4	−6,9
DL- γ -Aminobuttersäure	0,5	7,1 ± 0,2	−1,8	−4,7
	1	7,1 ± 0,2	−5,2	−9,4
DL-Norvalin	0,25	5,1 ± 0,1	−2,7	—
	0,50	5,8 ± 0,1	−3,6	−5,50
Harnstoff	3	5,2 ± 0,1	—	−1,32
	4	5,5 ± 0,1	−1,1	—
	5	—	−1,5	—
	6	5,6 ± 0,1	−2,0	−3,9
	7	—	−4,3	—
	8	3,0 ± 0,1	−8,4	—
	8	5,0 ± 0,1	−4,7	—
	8	5,9 ± 0,1	−5,5	—
	8	7,0 ± 0,1	−6,2	—
	8	9,0 ± 0,1	−6,6	—
	8	11,0 ± 0,2	−8,4	—
	8	12,0 ± 0,3	−8,4	—
	9	—	−6,7	—
	10	6,5 ± 0,1	−9,2	−9,1

^a Bei den Aminosäuren handelt es sich um „reinste“ Produkte (Fluka A G), bei Harnstoff um „chromatographisch reine“ bzw. p. a. Präparat (Merck).

Tab. 2. $\Delta \epsilon'$ von wäßrigen Aminosäure- und Harnstoff-Lösungen in Abhängigkeit von Frequenz, Konzentration und pH-Wert bei (24 ± 1) °C.



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 digitalized 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.

Das Auflösungsvermögen der 9 mm- und 3 cm-Apparaturen beträgt im ungünstigsten Fall $\Delta m/m = 1/60$. Daraus folgt, daß z. B. für die 9 mm-Apparatur Werte von $\Delta \epsilon' \approx 1$ mit einem Fehler von $\pm 50\%$ behaftet sind, während Werte von $\Delta \epsilon' \approx 4$ einen Fehler von $\pm 10\%$ aufweisen.

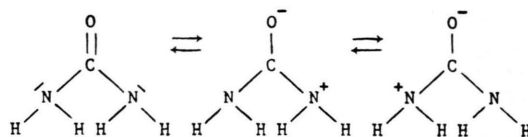
Die von HAGGIS³ für α - und β -Alanin bei 1,3 cm angegebenen ϵ' -Werte bzw. die daraus folgenden $\Delta \epsilon'$ -Werte stimmen mit den hier mitgeteilten Ergebnissen im Bereich der Meßfehler überein.

Die Ergebnisse zeigen, daß im Zentimeter-Bereich die Dielektrizitätskonstante wäßriger Aminosäure- und Harnstoff-Lösungen mit zunehmender Konzentration des Gelösten abnimmt, während im quasistatischen Fall (Dezimeter- und Meter-Bereich) inverses Verhalten beobachtet wird (vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN⁴; Biochem. Taschenbuch⁵).

Die Tatsache, daß das negative Inkrement $\Delta \epsilon'$ im isoelektrischen Bereich, d. h. bei maximaler Ionisation und verschwindender Nettoladung, seinen Maximalwert aufweist (vgl. die Daten für α -Aminobuttersäure bzw. α -Alanin bei p_H 6,0), erlaubt den Schluß, daß für die Abnahme der Dielektrizitätskonstante ϵ' die Zwitterionen-Bildung verantwortlich gemacht werden kann. Außerhalb des isoelektrischen Bereiches überlagert sich dem negativen dielektrischen Zwitterionen-Inkrement

ein Leitfähigkeitseffekt, der entsprechend Messungen an starken Elektrolyten³ im allgemeinen wesentlich niedrigere $\Delta \epsilon'$ -Beträge aufweist.

Die Zunahme des DK-Inkrementes mit zunehmender Harnstoff-Konzentration kann ebenfalls als Folge des Quasi-Ionen-Charakters des Harnstoff-Moleküls⁶ im Sinne der Resonanzstrukturen



verstanden werden; auch die Erhöhung der Basizität der Lösungen mit zunehmender Konzentration deutet in diese Richtung. Allerdings könnte hier auch die Isocyanursäure-Bildung mit verantwortlich sein, die als Ursache des negativen DK-Inkrementes außer Betracht bleiben kann.

Weitere Experimente im Dispersionsbereich sind im Gange.

Dem Battelle-Institut, das die apparativen Mittel zur Verfügung stellte, ebenso wie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie sei an dieser Stelle für die Unterstützung der Arbeit gedankt.

³ G. H. HAGGIS, J. B. HASTED u. T. J. BUCHANAN, J. Chem. Phys. **20**, 1452 [1952].

⁴ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen II/6, 6. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen 1959, S. 742 ff.

⁵ H. M. RAUEN, Biochemisches Taschenbuch II. 2. Aufl. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964, S. 111.

⁶ G. COLACCICO, Nature **198**, 583 [1963].

Messung der Hauptdielektrizitätskonstanten der homogen geordneten kristallinflüssigen Phase des p-Azoxyanisols bei Frequenzen zwischen 10 MHz und 50 MHz

H. WEISE

Institut für Balneologie, Freiburg i. Br.

A. AXMANN

Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **21 a**, 1316—1317 [1966]; eingegangen am 6. Juli 1966)

In letzter Zeit wurden bei verschiedenen Frequenzen Messungen der komplexen Hauptdielektrizitätskonstanten ϵ_1^* und ϵ_2^* (parallel und senkrecht zur Achse der kristallinflüssigen Ordnung) von magnetisch orientierten nematischen Schichten von Verbindungen aus der Reihe der 4,4'-Di-n-alkoxy-azoxybenzole ausgeführt^{1a, b}.

Bei ϵ_2^* wurde normale DEBYE-Relaxation beobachtet; dagegen trat bei ϵ_1^* neben dem im Mikrowellengebiet liegenden Dispersionsgebiet bei den höheren Homologen eine weitere Dispersion in ϵ_1' auf, die mit einer ungewöhnlich langen Relaxationszeit verbunden ist. MAIER und MEIER² erklärten sie damit, daß die Orientierung der Längskomponente des starr mit der Mittelgruppe des Moleküls verbundenen Dipolmomentes der NO-Gruppe nur durch Rotation um eine Querachse des Moleküls erfolgen kann. Dazu muß das starke zwischenmolekulare Wechselwirkungspotential, welches für das Zustandekommen der nematischen Phase verantwortlich ist, überwunden werden. MEIER und SAUPE haben diese Dispersion soeben in einer Arbeit³ diskutiert. Diese langwellige Dispersion war auch bei p-Azoxyanisol zu erwarten; sie wurde jedoch experimentell noch nicht nachgewiesen, weil die bisher verwendeten Apparaturen bei zu tiefen Frequenzen arbeiteten. Daher wurde eine neue Meßbrücke aufgebaut, die bei Frequenzen zwischen 10 MHz und 50 MHz arbeitet.

^{1a} W. MAIER u. G. MEIER, Z. Naturforsch. **16 a**, 470 [1961]. — E. F. CARR u. R. D. SPENCE, J. Chem. Phys. **22**, 1481 [1954]. — E. F. CARR, J. Chem. Phys. **37**, 104 [1962]; **39**, 1979 [1963]. — A. AXMANN, Z. Naturforsch. **21 a**, 615 [1966].

^{1b} W. MAIER u. G. MEIER, Z. Naturforsch. **16 a**, 1200 [1961].

² W. MAIER u. G. MEIER, Z. Naturforsch. **16 a**, 262 [1961].

³ G. MEIER u. A. SAUPE, Molecular Crystals, im Druck.