

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.

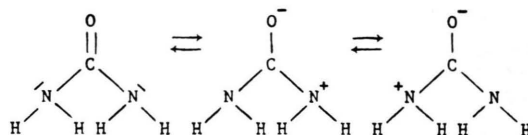
Die von HAGGIS³ für α - und β -Alanin bei 1,3 cm angegebenen ϵ' -Werte bzw. die daraus folgenden $\Delta \epsilon'$ -Werte stimmen mit den hier mitgeteilten Ergebnissen im Bereich der Meßfehler überein.

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.



Die Apparatur ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Sie bestand aus einer symmetrischen Differentialbrücke, an die über eine Leitung 1 der Substanzkondensator angeschlossen war. Dieser wurde genau wie eine von MAIER und MEIER¹ angegebene Meßzelle aufgebaut.

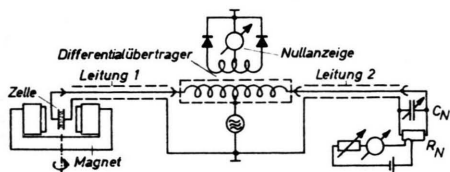


Abb. 1. Apparat zur Messung der Hauptdielektrizitätskonstanten von magnetisch geordneten nematischen Schichten bei Frequenzen zwischen 10 MHz und 50 MHz.

Als Normalkondensator C_N diente ein geeichter luftgefüllter Zylinderkondensator. Ein fremdgeheizter Thermistor stellte den Widerstand R_N dar. Um die Widerstandstransformation, welche die Leitung 1 bewirkte, zu kompensieren, wurde zwischen die Brücke und die Parallelschaltung von C_N und R_N eine mit dieser Leitung 1 in allen Eigenschaften identische Leitung 2 gelegt. Die Speisespannung war mit 1 kHz sinusförmig amplitudenmoduliert. Als Nullanzeigeeinstrument diente ein schmalbandiger 1 kHz-Anzeigeverstärker. Die Leerkapazität der Zelle wurde durch Messungen an Chlorbenzol und an Benzol für den Temperaturbereich von Zimmertemperatur bis 130 °C bzw. bis 80 °C bei 10 MHz ermittelt (Chlorbenzol: Fluka, puriss., ϵ' -Werte nach NBS Circular 514⁴; Benzol: zur Analyse, Merck, ϵ' -Werte nach MECKE und JOECKLE⁵). Die Meßzelle befand sich zwischen den Polen eines um eine vertikale Achse drehbaren Elektromagneten; die Feldstärke betrug 4,5 kGauß. Mit dieser Apparatur konnte ϵ' auf 0,8% und ϵ'' auf 4% genau gemessen werden. Die Temperatur ist auf 0,1 °C genau gemessen worden.

Das p-Azoxyanisol (Firma Schuchardt, München) wurde durch Umkristallisation aus einem Methanol-Benzol-Gemisch gereinigt. Der Schmelzpunkt lag bei 118,0 °C, der Klärpunkt bei 135,3 °C. Die Haupt-

dielektrizitätskonstanten sowie einige in der isotropen Phase gemessene Werte sind in den Abb. 2 und 3 aufgetragen. Bei ϵ_2^* und ϵ_{is}^* zeigt sich schon der Anfang

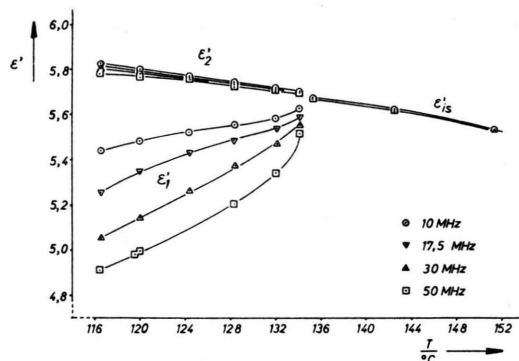


Abb. 2. Realteil der Hauptdielektrizitätskonstanten von p-Azoxyanisol.

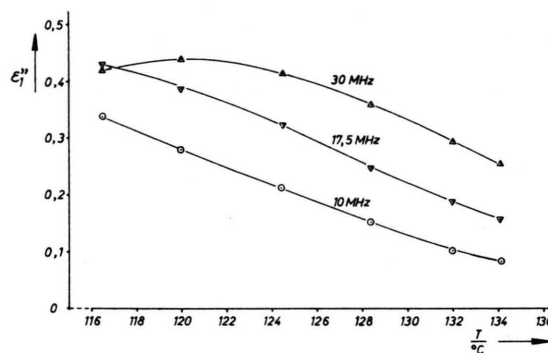


Abb. 3. Imaginärteil der Hauptdielektrizitätskonstanten von p-Azoxyanisol.

der im Mikrowellengebiet liegenden Dispersionsstufe. An ϵ_1^* sieht man, daß die eingangs erwähnte Dispersion in ϵ_1' bei den hier verwendeten Meßfrequenzen einsetzt.

⁴ NSB Circular 514, National Bureau of Standards, Washington 1951.

⁵ R. MECKE u. R. JOECKLE, Z. Elektrochem. **66**, 255 [1962].