

Durch den Rückstoß bei der β -Emission erhält das Rb^+ -Ion eine Energie von ca. 7 eV, welche nach sehr wenigen elastischen Stößen (ca. 2) abgegeben ist. Der Wirkungsquerschnitt für einen solchen Stoß, z. B. aus dem Zweiteilchen-LENARD-JONES-Potential für Kr abgeschätzt, beträgt etwa $4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. Das Rückstoßion kann somit nur eine Strecke von der Größenordnung einer Gitterkonstanten durchlaufen⁶ und befindet sich nach der Abbremsung entweder wieder auf einem regulären Gitterplatz (Verbleiben auf dem eigenen Platz oder Platzwechsel mit Kr-Atomen) oder auf dem bevorzugten oktaedrischen Zwischengitterplatz im kubisch-flächenzentrierten Gitter (mit einer Leerstelle in der Nähe). Auf Grund der bei beiden Fällen vorgegebenen Symmetrie und der Tatsache, daß ein p-Niveau in ku-

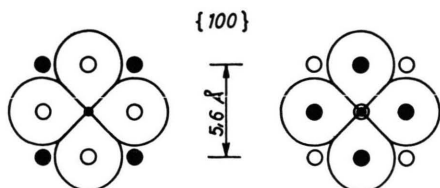


Abb. 2 a. Rb^+ auf regulärem Gitterplatz in fcc-Kristall.

● Rb^+ mit p-Elektronenverteilung in Zeichenebene

Abb. 2 b. Rb^+ auf oktaedrischem ZG-Platz in fcc-Kristall.

● Kr, ○ Kr in nächstfolgender Gitterebene.

⁶ G. LEIBFRIED, Bestrahlungseffekte in Festkörpern, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart 1965.

bisher Symmetrie energetisch nicht aufspaltet, wird die Verteilung des 5p-Elektrons (angeregter Zustand des Rb^+) etwa wie in Abb. 2 a bzw. 2 b aussehen. Der wesentliche Unterschied ist, daß die 5p-Wellenfunktionen im Fall a) wenig, im Fall b) stark mit denen der Nachbarn überlappen; bei b) ist dazu noch der Abstand Rb^+ -Ligand kleiner. Wegen der stärkeren Wechselwirkung mit der polarisierten Umgebung ist also im Fall b) eine stärkere Anhebung (anti-bonding) des durch die Hüllenumordnung besetzten angeregten Zustandes zu erwarten als im Fall a) ⁷. Der Einfluß auf die durch Dipolübergänge erreichbaren tieferen Niveaus dürfte vergleichsweise geringer sein, so daß im Fall b) eine Blauverschiebung, und wegen der dabei verschiedenen Störung durch die Leerstelle in der Umgebung eine Verbreiterung zu erwarten ist.

Damit ist die „unverschobene Linienemission“ einem durch β -Zerfall angeregten Rb^+ auf einem Gitterplatz, die in Verbindung damit auftretende blauverschobene Bande einem durch Rückstoß ins Zwischengitter gelangten, ebenso angeregten Rb^+ zuzuschreiben. Die Entwicklung eines Koinzidenzmeßverfahrens mit wesentlich höherer spektraler Auflösung ist in Vorbereitung.

Herrn Professor H. MAIER-LEIBNITZ danken wir sehr für sein Interesse und für die Anregung, optische Nacheffekte allgemein, und speziell an im Festkörper gebundenen Atomen zu studieren.

⁷ C. J. BALLHAUSEN u. H. B. GRAY, Molecular Orbital Theory, W. A. Benjamin, Inc., New York 1965.

Dielektrische Dispersion von Harnstoff in wässriger Lösung

H. HARTMANN, R. JAENICKE und E. LERTES

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt/M.

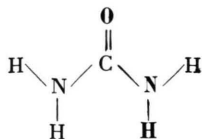
(Z. Naturforsch. 22 a, 1652—1654 [1967]; eingeg. am 25. August 1967)

Dielektrische Messungen an wässrigen Harnstoff-Lösungen im Frequenzbereich 350—3600 MHz bei 25 °C bestätigen den Quasi-Zwitterionen-Charakter des Harnstoff-Moleküls. Die Relaxationszeit wird durch die Ungleichung

$$4 \cdot 10^{-11} \text{ s} < \tau < 4,4 \cdot 10^{-11} \text{ s}$$

beschrieben.

Das Harnstoff-Molekül kann als Modell der Peptidbindung angesehen werden:



¹ T. M. GÄUMANN u. H. GÜNTARD, Helv. Chim. Acta 36, 1736 [1953].

² G. COLLACICCO, Nature 198, 583 [1963].

Die Kenntnis seines dielektrischen Verhaltens, die Aussagen über die Polarisation der Carbonyl- und Amino-Funktion erlaubt¹⁻³, könnte daher für das Verständnis der Proteinstruktur von Bedeutung sein, da sie eine nähere Charakterisierung der intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb des Peptidgerüsts ermöglicht.

Frühere Messungen mit Hilfe der Grenzflächenreflexion im Hohlleiter bei 10 und 33 GHz³ konnten für das Harnstoff-Molekül das Vorliegen zwitter-ionischer Grenzstrukturen wahrscheinlich machen. Die vorliegenden Messungen erweitern den Meßbereich auf Frequenzen zwischen 350 und 3600 MHz.

Als Meßmethode wird ein dielektrisches Abtastverfahren in der Probenflüssigkeit verwendet, wobei als Meßgerät eine Spezialausführung des DK-Meßplatzes DK-08 (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim/Obb.) diente⁴. Es wurde chromatographisch reiner bzw. p.a. Harnstoff (Riedel de Haen bzw. Merck) verwendet. Als Lösungsmittel diente quarz-bidestilliertes Wasser.

Abb. 1 gibt die Ergebnisse für 4- und 8-molare wässrige Lösungen. Darin kennzeichnet ϵ' den Realteil der komplexen DK und ϵ_D'' die Dipolverluste der Lösungen.

³ E. LERTES, R. JAENICKE u. H. HARTMANN, Z. Naturforsch. 21 a, 1315 [1966].

⁴ K. SLEVOGT u. H. WIRTH, Z. Instrumentenk. 71, 40 [1963].



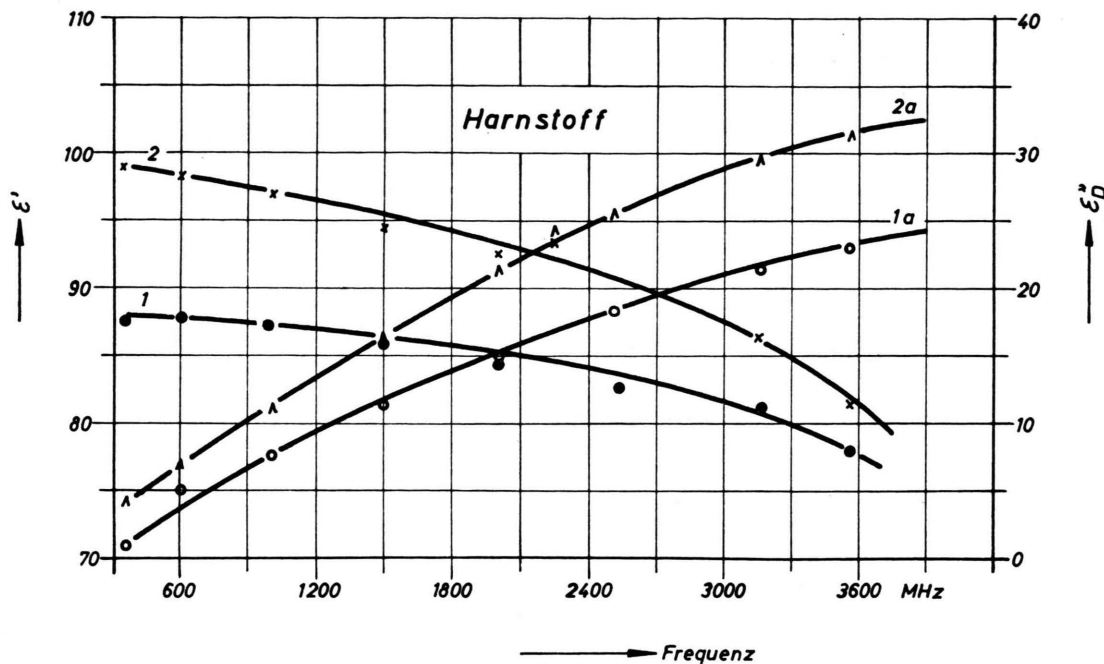


Abb. 1. Frequenzabhängigkeit von ϵ' und ϵ'' für wäßrige Harnstoff-Lösungen bei $(25 \pm 0,3)^\circ\text{C}$:
1 und 1a: $C=4$ mol/l, $p_H \approx 5,5$; 2 und 2a: $C=8$ mol/l, $p_H \approx 5,9$.

Es ergibt sich im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich in guter Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und DK. Die von SCHELLMANN und anderen^{5,6} diskutierte Assoziation läßt sich demnach im Falle der dielektrischen Meßgrößen nicht als „kritische“ Anomalie im Konzentrationsverlauf nachweisen.

Das resultierende quasistatische molare Inkrement δ_0 , gemessen bei 350 MHz, beträgt $\delta_0=2,5$ im Konzentrationsbereich zwischen 4 und 8 mol/Liter. Dieses Inkrement beschreibt allerdings nur einen Teil des quasistatischen Polarisationszustandes des Harnstoff-Moleküls in Lösung, da die Polarisation, die durch den Lösungsvorgang zustande kommt, z. T. kompensiert wird durch die Verminderung der Polarisation des Lösungsmittels (Wasser) infolge des Quasi-Zwitterionen-Charakters des Harnstoff-Moleküls. Zur Angabe des quasistatischen Totalinkrements wäre daher die experimentelle Bestimmung der Polarisationsverminderung des Lösungsmittels durch den gelösten Stoff notwendig. Diese Polarisationsverminderung kann näherungsweise aus Höchstfrequenzmessungen gewonnen werden, bei denen die Orientierungspolarisation des gelösten Stoffes nur noch einen vernachlässigbar kleinen Beitrag liefert. Aus den dielektrischen Messungen bei 33 GHz ohne Säure- oder Alkalizusatz³ errechnet sich für den Konzentrationsbereich 4–10 mol/Liter eine mittlere relative molare Polarisationsverminderung

$\gamma = \Delta\epsilon'/c\epsilon' = -0,019$. Dieser Wert, in den quasistatischen Bereich transformiert, ergibt für Harnstoff bei 25°C ein molares Totalinkrement von

$$\delta_{\text{ot}} = \delta_0 + \epsilon_w \left| \frac{\Delta\epsilon'}{c\epsilon'} \right| = 2,5 + 1,5 = 4, \quad (1)$$

wobei $\epsilon_w = 78,5$ die experimentell bestimmte quasistatische DK von destilliertem Wasser bei 350 MHz ist.

Die Relaxationsfrequenz f_r und damit die Relaxationszeit $\tau = 1/2\pi f_r$ läßt sich nach der DEBYESchen Dipoltheorie durch folgende Beziehung beschreiben:

$$\epsilon_r' = \epsilon_0 - \frac{1}{2} \delta_{\text{ot}} \cdot c; \quad (2)$$

hier ist ϵ_r' der Realteil der komplexen DK der Lösung bei der Relaxationsfrequenz der Quasi-Zwitterionen des Harnstoffs und ϵ_0 die quasistatische DK der Lösung.

Diese Beziehung stellt im vorliegenden Fall nur eine Näherung dar, da das Lösungsmittel im Frequenzbereich 350–4000 MHz bereits selbst eine schwache dielektrische Dispersion durchläuft. An Hand der obigen Abbildung ergibt sich nach Gl. (2) eine Relaxationsfrequenz von ca. 3600 MHz. Aus dem Kurvenverlauf von ϵ' ist aber zu ersehen, daß die Wendepunkte der ϵ' -Kurven bei Frequenzen > 3600 MHz liegen. Um eine genaue Abschätzung der unteren Grenze der Relaxationszeit zu erreichen, kann die Analogie des dielektrischen Verhaltens von Harnstoff mit dem von

⁵ J. A. SCHELLMANN, Compt. Rend. trav. Lab. Carlsberg, Sér. Chim. 29, 223 [1955].

⁶ W. KAUFMANN, Adv. Protein Chem. 14, 1 [1959].

Aminosäuren zugrunde gelegt werden³. Verwendet man dazu das Verhältnis φ der gemessenen zu den nach DEBYE berechneten Relaxationszeiten ($\varphi = \tau_m/\tau_0$), das den Unterschied der makroskopischen und mikroskopischen Viskosität beschreibt⁷, so läßt sich als untere Grenze für τ ein Wert von $4 \cdot 10^{-11}$ s (~ 4000 MHz) annehmen.

⁷ H. HARTMANN u. E. LERTES, in Vorbereitung.

Die Relaxationszeit des polaren Harnstoffmoleküls kann demnach durch die Ungleichung

$$4 \cdot 10^{-11} \text{ s} < \tau < 4,4 \cdot 10^{-11} \text{ s} \quad (3)$$

beschrieben werden.

Über die Bestimmung des Dipolmomentes aus dem Totalinkrement wird an anderer Stelle berichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Battelle-Institut e. V. sei für die Unterstützung der Arbeit gedankt.