

## 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 Stehwellenverhaltnisses  $m$  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.

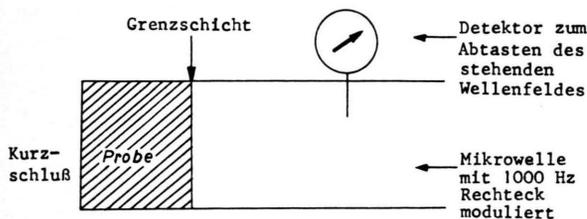


Abb. 1.

Die Änderung  $\Delta m$  des Stehwellenverhaltnisses  $m$  der Lösungen im Vergleich zum Wert für reines Wasser (0,1–0,2  $\mu S/cm$ ) liefert dabei für den Fall der Grenzflächenreflexion gemäß

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

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

<sup>2</sup> K. EBERTS, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1957, S. 120.

ein Maß für die Änderung der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon'$  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 $\lambda_0$ in cm	Temp. $^{\circ}C$	$\epsilon'$	$tg \delta = \epsilon''/\epsilon'$	Literatur
0,909	24	30	0,31	<sup>1</sup>
3,10	24	55	0,54	<sup>2, 1</sup> interpoliert

Tab. 1. Dielektrische Daten von reinem Wasser.

Stoff <sup>a</sup>	C Mol/Liter	pH	$\Delta \epsilon'$	
			0,909 cm	3,10 cm
Glycin	1	6,0 $\pm$ 0,1	-1,8	-2,2
DL- $\alpha$ -Alanin	1	6,0 $\pm$ 0,1	-4,5	-7,2
	1,5	3,3 $\pm$ 0,2	-2,4	—
	1,5	6,0 $\pm$ 0,1	-6,2	—
	1,5	10 $\pm$ 0,2	-1	—
$\beta$ -Alanin	1	6,2 $\pm$ 0,1	-1,8	-2,2
	1,5	6,2 $\pm$ 0,1	-3,6	-4,4
DL- $\alpha$ -Aminobuttersäure	0,5	6,0 $\pm$ 0,1	-1,8	-4,9
	1,0	4,1 $\pm$ 0,1	-4,4	-6,6
	1,0	6,0 $\pm$ 0,2	-6,6	-10,3
	1,0	8,7 $\pm$ 0,2	-4,2	-5,06
DL- $\beta$ -Aminobuttersaure	0,5 Mol	6,2 $\pm$ 0,2	-1,8	-4,07
	1	6,6 $\pm$ 0,2	-4,4	-6,9
DL- $\gamma$ -Aminobuttersaure	0,5	7,1 $\pm$ 0,2	-1,8	-4,7
	1	7,1 $\pm$ 0,2	-5,2	-9,4
DL-Norvalin	0,25	5,1 $\pm$ 0,1	-2,7	—
	0,50	5,8 $\pm$ 0,1	-3,6	-5,50
Harnstoff	3	5,2 $\pm$ 0,1	—	-1,32
	4	5,5 $\pm$ 0,1	-1,1	—
	5	—	-1,5	—
	6	5,6 $\pm$ 0,1	-2,0	-3,9
	7	—	-4,3	—
	8	3,0 $\pm$ 0,1	-8,4	—
	8	5,0 $\pm$ 0,1	-4,7	—
	8	5,9 $\pm$ 0,1	-5,5	—
	8	7,0 $\pm$ 0,1	-6,2	—
	8	9,0 $\pm$ 0,1	-6,6	—
8	11,0 $\pm$ 0,2	-8,4	—	
8	12,0 $\pm$ 0,3	-8,4	—	
9	—	-6,7	—	
10	6,5 $\pm$ 0,1	-9,2	-9,1	

<sup>a</sup> Bei den Aminosäuren handelt es sich um „reinste“ Produkte (Fluka AG), bei Harnstoff um „chromatographisch reine“ bzw. p. a. Präparate (Merck).

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

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.

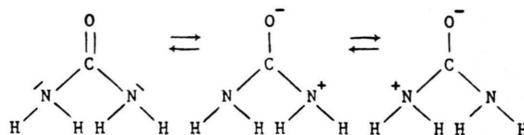
Die von HAGGIS<sup>3</sup> für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Alanin bei 1,3 cm angegebenen  $\epsilon'$ -Werte bzw. die daraus folgenden  $\Delta \epsilon'$ -Werte stimmen mit den hier mitgeteilten Ergebnissen im Bereich der Meßfehler überein.

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-BÖRNSTEIN<sup>4</sup>; Biochem. Taschenbuch<sup>5</sup>).

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  $\alpha$ -Aminobuttersäure bzw.  $\alpha$ -Alanin bei  $p_H$  6,0), erlaubt den Schluß, daß für die Abnahme der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon'$  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 Elektrolyten<sup>3</sup> 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-Moleküls<sup>6</sup> 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.

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

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

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

<sup>6</sup> 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. Naturforschg. **21 a**, 1316—1317 [1966]; eingegangen am 6. Juli 1966)

In letzter Zeit wurden bei verschiedenen Frequenzen Messungen der komplexen Hauptdielektrizitätskonstanten  $\epsilon_1^*$  und  $\epsilon_2^*$  (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<sup>1a, b</sup>.

Bei  $\epsilon_2^*$  wurde normale DEBYE-Relaxation beobachtet; dagegen trat bei  $\epsilon_1^*$  neben dem im Mikrowellengebiet liegenden Dispersionsgebiet bei den höheren Homologen eine weitere Dispersion in  $\epsilon_1'$  auf, die mit einer ungewöhnlich langen Relaxationszeit verbunden ist. MAIER und MEIER<sup>2</sup> 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 Arbeit<sup>3</sup> 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.

<sup>1a</sup> W. MAIER u. G. MEIER, Z. Naturforschg. **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. Naturforschg. **21 a**, 615 [1966].

<sup>1b</sup> W. MAIER u. G. MEIER, Z. Naturforschg. **16 a**, 1200 [1961].

<sup>2</sup> W. MAIER u. G. MEIER, Z. Naturforschg. **16 a**, 262 [1961].

<sup>3</sup> G. MEIER u. A. SAUPE, Molecular Crystals, im Druck.