

und nach Division mit dem Atomvolumen des Nickels bei einer mittleren Versuchstemperatur von  $530^{\circ}\text{C}$  ( $V_0 = 6,72 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ )

b) für die Konzentration des Wasserstoffs in Nickel im Gleichgewicht mit einem Wasserstoffdruck von 760 Torr in der Gasphase

$$c = 1,15 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(-12\,100 \text{ J} \cdot \text{Mol}^{-1} / R T). \quad (4)$$

Aus (3) und (4) folgt unter Benutzung der Beziehung (2) aus unseren Meßdaten für die Permeationsgeschwindigkeit

$$P = 7,74 \cdot 10^{-7} / d \cdot \exp(-51\,730 \text{ J} \cdot \text{Mol}^{-1} / R T). \quad (5)$$

Abb. 1 zeigt die gute Übereinstimmung zwischen dem von FISCHER gemessenen und dem mit unseren Meßwer-

ten der Diffusion und der Löslichkeit berechneten Temperaturverlauf der Permeation. Die Übereinstimmung ist um so bemerkenswerter, als es sich hierbei um unabhängig voneinander ausgeführte Messungen handelt, bei denen verschiedene Methoden angewandt wurden. Zudem wurden die beiden Meßreihen mit Proben recht unterschiedlicher Gestalt (einerseits Folien mit einer Stärke zwischen  $6,7 \mu$  und  $1,83 \text{ mm}$ , andererseits ein Zylinder von  $1,25 \text{ cm}$  Durchmesser und  $8,5 \text{ cm}$  Länge) ausgeführt. Die Tatsache, daß trotz dieses Unterschiedes gute Übereinstimmung erzielt wurde, deutet darauf hin, daß Grenzflächenreaktionen in dem untersuchten Temperaturgebiet im Vergleich zur Diffusion sehr schnell verlaufen.

### Große Isotopie-Effekte des Kohlenstoffs bei der elektrolytischen Zersetzung organischer Ionen

W. THIEMANN

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin,  
Sektor Kernchemie

(Z. Naturforsch. **22 a**, 2116—2117 [1967]; eingeg. am 6. Oktober 1967)

Angeregt durch Beobachtungen bei Versuchen zur Anreicherung der Kohlenstoff-Isotope durch Ionenwanderung<sup>1</sup> untersuchten wir die Frage, ob und in welchem Ausmaß Isotopie-Effekte bei der anodischen Oxidation von Kohlenstoff-Molekülionen in wässriger Lösung auftreten.

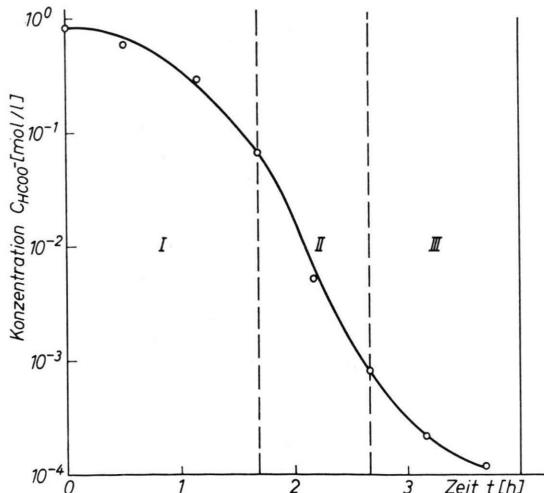


Abb. 1. Die Restkonzentration an Formiat  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  in der wässrigen Phase als Funktion der Elektrolysedauer in einem typischen Zersetzungsversuch.

Der experimentelle Aufbau war einfach: 2 Platinbleche von  $1 \text{ cm}^2$  Fläche tauchten in eine gerührte wässrige Lösung der Ionen. An diese Bleche wurde eine variable Gleichspannung zwischen 10 und 200 Volt angelegt. Je nach der Leitfähigkeit des Elektrolyten resultierten Stromdichten zwischen 0,5 und 15 Amp/ $\text{cm}^2$ . Reaktionstemperatur und Volumen der Lösung wurden durch Thermostatierung bzw. Rückkondensation des verdampften Wassers weitestgehend konstant gehalten.

Die eingetretene Isotopenverschiebung wurde ermittelt durch Analyse des Gehalts an C-14 im nicht umgesetzten Rest der Lösung als Funktion des Umsetzungsgrades. Die Konzentration der Ionen wurde durch acidimetrische und oxidometrische Titration, der Gehalt an C-14 durch radiometrische Analyse im Proportional-

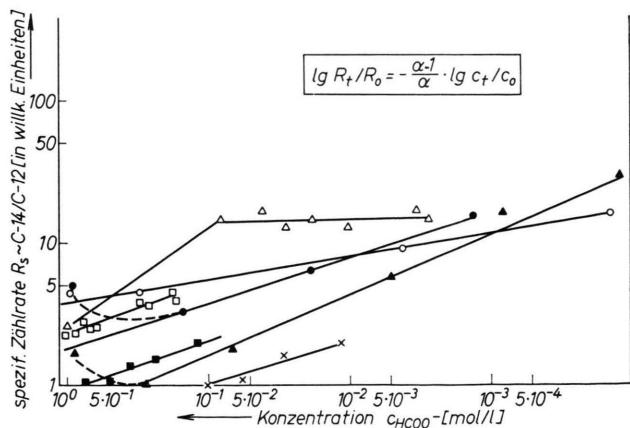


Abb. 2. Die Änderung der spezifischen C-14-Aktivität (Impulse pro Zeiteinheit pro Mol Substanz) im nicht umgesetzten Rest der Lösung als Funktion der Restkonzentration in doppelt-logarithmischer Darstellung. Die Versuchsparameter unterscheiden sich hinsichtlich der Stromdichte, der Temperatur und der Anfangskonzentration.

<sup>1</sup> W. THIEMANN u. K. WAGENER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **70**, 1170 [1966]; ausführlichere Veröffentlichung ibidem im Druck.



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 digitized 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.

oder Flüssigkeits-Szintillations-Detektor gemessen.

Wir untersuchten zunächst Natriumformiat und Ameisensäure, die mit C-14 markiert waren, in wässriger Lösung. Die Konzentration zu Beginn der Elektrolyse variierten wir zwischen 0.01 und 1.00 mol/l.

Abb. 1 gibt den Verlauf der Umsetzung in einem typischen Elektrolyseversuch wieder. Die Reaktion folgt offenbar zuerst einem Zeitgesetz 0. Ordnung (Stromausbeute 100%), dann 1. und schließlich 2. Ordnung (bei Konzentrationen kleiner als 0,001 mol/l). In Abb. 1 sind diese Bereiche durch I, II und III symbolisiert.

Abb. 2 zeigt für einige Versuche die Änderung der spezifischen C-14-Aktivität (Impulse pro Zeiteinheit pro Mol Substanz) im nicht umgesetzten NaOOCH als Funktion der Restkonzentration, aufgetragen in doppelt-logarithmischer Darstellung. Die Versuchsbedingungen unterscheiden sich hinsichtlich der Stromdichte, der Temperatur und Anfangskonzentration. Ermittelt man aus der Steigung der Geraden in Abb. 2 nach der „RAYLEIGH-Formel“

$$-\frac{\alpha-1}{\alpha} = \frac{\log(\gamma_t/\gamma_0)}{\log(ct/c_0)},$$

## Die katalytische Hydrierung von Äthylen an unterschiedlich dotiertem Korund

H. SCHÄFER und E. BÜCHLER

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. **22 a**, 2117—2118 [1967]; eingeg. am 3. November 1967)

Von DOWDEN und Mitarb.<sup>1</sup> wurde darauf hingewiesen, daß für die katalytischen Eigenschaften der Übergangsmetallocide die Elektronenkonfiguration der in ihnen enthaltenen, isoliert zu betrachtenden Metallionen entscheidend sein kann. Um diesen Einfluß getrennt von dem der Kristallstruktur und den kollektiven Eigenschaften dieser Oxide zu studieren, ist es sinnvoll, die katalytische Aktivität verschiedener Metallionen in verdünnter fester Lösung zu vergleichen; die immer gleiche Matrix muß wenig aktiv, isolierend und diamagnetisch sein. Kürzlich wurden von anderer Seite der  $H_2$ – $D_2$ -Austausch und die  $o-p-H_2$ -Umwandlung an  $Cr^{3+}$  in Korund<sup>2</sup> und andere katalytische Reaktionen an  $MnO$  bzw.  $NiO$  in  $MgO$ <sup>3,4</sup> beschrieben. Wir berichten im folgenden über den Vergleich der katalytischen Eigenschaften von  $Cr^{3+}$ - und  $Ti^{3+}$ -Ionen, in großer Verdünnung in  $\alpha$ - $Al_2O_3$  (Korund) eingebaut. In dieser Matrix sind die elektrischen und magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Übergangsmetallionen zu vernachlässigen bzw. auf die nächsten Nachbarn beschränkt.

wo  $\gamma_{t,0}$   $\equiv$  Molenbruch C-14 zur Zeit  $t$  bzw. 0,  
 $c_{t,0}$   $\equiv$  Konzentration an  $\text{HCOO}^-$  zur Zeit  $t$  bzw. 0,  
 $\alpha$   $\equiv$  Einzeltrennfaktor („Elementareffekt“).

den effektiven Isotopie-Effekt der Anodenreaktion, so findet man, wenn die leeren Dreiecke in Abb. 2 einmal nicht mit in Betracht gezogen werden, für  $\alpha$  Werte zwischen 1,20 und 1,72<sup>2</sup>.

Die Größe des Effekts einerseits sowie insbesondere die Tatsache, daß  $\alpha$  stark von den Versuchsbedingungen abhängt, läßt vermuten, daß es sich um die Überlagerung mehrerer Primäreffekte handelt. Eine Deutung dieser komplexen Vorgänge erfordert eingehendere Untersuchungen, die – auch im Hinblick auf eine eventuelle praktische Anwendung für Labor-Anreicherungen – vorbereitet werden.

<sup>2</sup> Bei der Dehydratisierung von Ameisensäure mit konzentrierter Schwefelsäure ist beispielsweise für die Anreicherung von C-13/C-12 ein „Elementareffekt“  $\alpha = 1,058$  gemessen worden. — Vgl. R. B. BERNSTEIN, Science Wash. **126**, 119 [1957].

Als Testreaktion wählten wir die Äthylenhydrierung.

Die Katalysatoren wurden durch Zerkleinern von Einkristallen bereitet, die nach dem VERNEUIL-Verfahren hergestellt worden waren. Die katalytischen Messungen wurden alle bei Raumtemperatur in einer Strömungsapparatur durchgeführt, wobei auf sorgfältigen Ausschluß von  $H_2O$  und  $O_2$  geachtet wurde. Das Reaktionsgemisch (0,2 Vol.-Proz.  $C_2H_4$  in  $H_2$ ) wurde entweder kontinuierlich oder in kleinen Dosierungen (0,5 ml bei Raumtemperatur und Normaldruck), eingegeben in einen  $H_2$ - oder He-Strom (mikrokatalytische Pulsstechnik<sup>5</sup>), über den Katalysator geleitet.

Zunächst wurden Kontakte in kontinuierlicher Arbeitsweise verglichen (eingesetzte Oberfläche je  $2,00 \text{ m}^2$ , Verweilzeit 0,24 sec). Zuvor waren die Kontakte durch mindestens 20-stündiges Erhitzen auf  $550^\circ\text{C}$  in strömendem  $\text{H}_2$  aktiviert und anschließend in He abgekühlt worden. Reiner Korund hydrierte nur 0,2 bis 0,4% und mit 0,1 Atom-Proz.  $\text{Ti}^{3+}$  dotierter Korund nur 0,3 bis 0,5% des eingesetzten  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Dagegen zeigte mit 0,1 oder 0,7 Atom-Proz.  $\text{Cr}^{3+}$  dotierter Korund (Rubin) 10–20 bzw. 100% Umsatz. Diese Umsätze waren allerdings an keinem der Kontakte konstant und nach 20 Minuten auf die Hälfte bis ein Drittel der anfänglichen Werte abgesunken. Die ursprünglichen Aktivitäten wurden erst nach erneuter Aktivierung bei  $550^\circ\text{C}$  wieder erreicht.  $\text{H}_2\text{O}$  vergiftete die Hydrierung in jedem Fall vollständig. Somit ergibt sich, daß bei Raumtemperatur

<sup>4</sup> A. CIMINO, M. SCHIAVELLO u. F. S. STONE, Disc. Faraday Soc. **41**, 350 [1966].

<sup>1</sup> D. A. DOWDEN, N. MACKENZIE & B. M. W. TRAPNELL, Proc. Roy. Soc. London Ser. A **237**, 245 [1956].

<sup>2</sup> P. W. SELWOOD, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1804 [1965]; **88**, 2676 [1966].

<sup>3</sup> E. G. VRIELAND u. P.W. SELWOOD, J. Catalysis 3, 539 [1964].