

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“

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

wo $\gamma_{t,0} \equiv$ Molenbruch C-14 zur Zeit t bzw. 0,

$c_{t,0} \equiv$ Konzentration an 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 α Werte zwischen 1,20 und 1,72².

Die Größe des Effekts einerseits sowie insbesondere die Tatsache, daß α 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.

² 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].

Die katalytische Hydrierung von Äthylen an unterschiedlich dotiertem Korund

H. SCHAEFER 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.¹ wurde darauf hingewiesen, daß für die katalytischen Eigenschaften der Übergangsmetalloxide 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 Korund² und andere katalytische Reaktionen an MnO bzw. NiO in MgO ^{3,4} beschrieben. Wir berichten im folgenden über den Vergleich der katalytischen Eigenschaften von Cr^{3+} - und Ti^{3+} -Ionen, in großer Verdünnung in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Korund) eingebaut. In dieser Matrix sind die elektrischen und magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Übergangsmetallionen zu vernachlässigen bzw. auf die nächsten Nachbarn beschränkt.

Als Testreaktion wählten wir die Äthylenhydrierung.

Die Katalysatoren wurden durch Zerkleinern von Einkristallen bereitete, 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 Pulstechnik⁵), über den Katalysator geleitet.

Zunächst wurden Kontakte in kontinuierlicher Arbeitsweise verglichen (eingesetzte Oberfläche je 2,00 m², Verweilzeit 0,24 sec). Zuvor waren die Kontakte durch mindestens 20-stündiges Erhitzen auf 550 °C in strömendem H_2 aktiviert und anschließend in He abgekühlt worden. Reiner Korund hydrierte nur 0,2 bis 0,4% und mit 0,1 Atom-Proz. Ti^{3+} dotierter Korund nur 0,3 bis 0,5% des eingesetzten C_2H_4 . Dagegen zeigte mit 0,1 oder 0,7 Atom-Proz. 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 °C wieder erreicht. H_2O vergiftete die Hydrierung in jedem Fall vollständig. Somit ergibt sich, daß bei Raumtemperatur

¹ D. A. DOWDEN, N. MACKENZIE u. B. M. W. TRAPNELL, Proc. Roy. Soc. London Ser. A 237, 245 [1956].

² P. W. SELWOOD, J. Am. Chem. Soc. 87, 1804 [1965]; 88, 2676 [1966].

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

⁴ A. CIMINO, M. SCHIAVELLO u. F. S. STONE, Disc. Faraday Soc. 41, 350 [1966].

⁵ R. J. KOKES, H. TOBIN JR. u. P. H. EMMETT, J. Am. Chem. Soc. 77, 5860 [1955].



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.

die C_2H_4 -Hydrierung von in Korund eingebauten Cr^{3+} -Ionen katalysiert wird, nicht aber von Ti^{3+} -Ionen. Im Rahmen der DOWDENschen Vorstellungen¹ kann die Inaktivität der Ti^{3+} -Ionen darauf beruhen, daß die $3d^1$ -Konfiguration in einer Korundmatrix nicht katalytisch aktiv ist, oder es sind die d-Elektronen benachbarter Ti^{3+} -Ionen bei Raumtemperatur paarweise so stark gekoppelt (vgl. ⁶), daß sie zur katalytischen Aktivierung nicht befähigt sind.

Bei Anwendung der mikrokatalytischen Pulstechnik⁷ mit H_2 -Trärgas wurden, nach Aktivierung bei 550 °C und Abkühlen in H_2 , an einer frischen Probe des mit 0,1% Cr^{3+} dotierten Korund (eingesetzte Oberfläche 1,28 m², Verweilzeit 0,15 sec) 75–85% (0,6–2,0%⁸) Umsatz gemessen. Die Aktivität blieb über längere Zeit und viele 0,5 ml-Dosierungen nahezu konstant. Wurde dagegen He als Trärgas verwendet, dann war die Aktivität sehr viel niedriger, nur etwa 2% (< 0,1%) C_2H_4 wurden hydriert, und sie fiel außerdem mit den folgenden Messungen noch stark ab. Wurde anschließend wieder in H_2 -Trärgas gemessen, so stieg der Umsatz sofort auf etwa 40%. Die oben erwähnten höheren Aktivitäten in H_2 -Trärgas wurden erst nach erneuter Aktivierung bei 550 °C erreicht. Außerdem wurden am reinen Korund stets und am Rubin nur im He-Trärgas, d.h. also unter Bedingungen, bei denen wenig C_2H_4 hydriert wird, beobachtet, daß bei der jeweils ersten Messung je nach Intensität der vorhergegangenen Aktivierung 15–50% des eingesetzten C_2H_4 irreversibel ad-

sorbiert wurden. C_2H_4 wird also sehr stark adsorbiert. Im He-Trärgas vergiftet das adsorbierte C_2H_4 durch Nebenreaktionen (Polymerisation etc.) die Kontakte, nachdem der Wasserstoff bereits fortgespült worden ist. Dagegen wird im H_2 -Trärgas das adsorbierte C_2H_4 noch durch das Trärgas selbst langsam hydriert und als C_2H_6 desorbiert, so daß hier die Vergiftung sehr viel langsamer erfolgt. Bei der Hydrierung ist somit die Reaktion des H_2 mit adsorbiertem C_2H_4 oder, weniger wahrscheinlich, die Aktivierung des H_2 geschwindigkeitsbestimmend. Die starke Adsorption von C_2H_4 scheint am reinen und Cr^{3+} -dotierten Korund ähnlich zu sein. Im Moment ist nicht zu entscheiden, ob ein 2-Zentren-Mechanismus (vgl. ⁹) in Betracht zu ziehen ist derart, daß C_2H_4 am Al_2O_3 und H_2 an Cr^{3+} -Ionen aktiviert werden, oder ob die Cr^{3+} -Ionen eine besondere Rolle bei der Aktivierung des C_2H_4 spielen. Detaillierte Betrachtungen der Wechselwirkung zwischen Cr^{3+} -Ionen und C_2H_4 , wie sie z. B. COSSEE¹⁰ für die C_2H_4 -Polymerisation an ZIEGLER-NATTA-Kontakten angestellt hat, müssen daher zurückgestellt werden.

Für die Förderung dieser Arbeit und für anregende Diskussionen danken wir Herrn Prof. Dr. R. BRILL besonders herzlich. Den Firmen Siemens, München, und Union Carbide, Linde Division, Speedway Lab., Indianapolis, Ind., sind wir für die kostenlose Überlassung von undotierten und dotierten Korund-VERNEUIL-Kristallen sehr zu Dank verpflichtet.

⁶ A. CALLAGHAN, M. J. ROSSITER u. F. S. STONE, Trans. Faraday Soc. **62**, 3463 [1966].

⁷ Bei dieser Technik werden die Reaktionsprodukte während einiger Minuten ausgefroren und dann erst analysiert. Es werden also auch Produkte aufgefangen, die nur langsam vom Katalysator desorbieren.

⁸ Die Umsätze in Klammern gelten für reinen Korund.

⁹ J. L. CARTER, P. J. LUCCHESI, J. H. SINFELT u. D. J. C. YATES, Proc. Third Int. Congr. Catalysis 1964, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1965, S. 644 ff.

¹⁰ P. COSSEE, J. Catalysis **3**, 80 [1964].

Dielektrische Dispersion von wäßrigen Aminosäuren im Frequenzbereich 350–4000 MHz

H. HARTMANN, E. LERTES und R. JAENICKE

Institut für Physikalische Chemie der Universität
Frankfurt/Main

(Z. Naturforschg. **22 a**, 2118–2119 [1967]; eingeg. am 10. November 1967)

Dielektrische Messungen an Aminosäuren (Glycin, Alanin und Aminobuttersäuren) im Frequenzbereich 350–4000 MHz bei 25 °C erfassen die Relaxationszeiten der Zwitterionen und ergeben zusammen mit den Messungen bei 10 und 33 GHz¹ die Möglichkeit, aus den molaren Totalinkrementen δ_{0t} gemäß der aus der ONSAGER-Theorie folgenden Beziehung

$$\mu = \frac{10}{n^2 + 2} \sqrt{\delta_{0t}}$$

die Dipolmomente μ zu bestimmen.

Frühere Messungen mit Hilfe der Grenzflächenreflexion im Hohlleiter bei 10 und 33 GHz^{1,2} geben näherungsweise (die Orientierungspolarisation der Zwitterionen ist bei diesen Frequenzen vernachlässigbar klein) die Polarisationsverminderung des Lösungsmitels durch den gelösten Stoff an.

Die vorliegenden Messungen im Dispersionsbereich erweitern den Meßbereich auf Frequenzen zwischen 350 und 4000 MHz. Als Meßmethoden werden dielektrische Abtastverfahren in der Probenflüssigkeit (Koaxialtechnik) verwendet, wobei als Meßgerät eine Spezialausführung des DK-Meßplatzes DK-08 (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim/Obb.) dient³. Es werden reinste Produkte der Fluka AG verwendet. Als Lösungsmittel dient quarzbidestilliertes Wasser. Der Konzentrationsbereich der untersuchten Verbindungen beträgt 0,5–1 mol/l. Die pH -Bedingungen entsprechen jeweils dem isoelektrischen Bereich.

¹ E. LERTES, R. JAENICKE u. H. HARTMANN, Z. Naturforschg. **21 a**, 1315 [1966].

² E. LERTES, Z. Physik **22**, 209 [1966].

³ K. SLEVOGT u. H. WIRTH, Z. Instrumentenk. **71**, 40 [1963].