

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 $550^\circ C$ und Abkühlen in H_2 , an einer frischen Probe des mit 0,1% Cr^{3+} dotierten Korund (eingesetzte Oberfläche $1,28\text{ m}^2$, 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 $550^\circ C$ 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. Naturforsch. **22 a**, 2118–2119 [1967]; eingeg. am 10. November 1967)

Dielektrische Messungen an Aminosäuren (Glycin, Alanin und Aminobuttersäuren) im Frequenzbereich 350–4000 MHz bei $25^\circ C$ 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.

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

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 Lösungsmitteleffekts 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.

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

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



System aq	δ_{0t}	$\tau_0 \cdot 10^{-11}$ s (s. Anm. 4)	$\tau_m \cdot 10^{-11}$ s	$\varphi = \tau_m/\tau_0$	μ (Debye)
Glycin	34	6,2	$5,2 \pm 0,4$	0,84	12,8
α -Alanin	33	7,9	$6,5 \pm 0,1$	0,82	12,6
β -Alanin	44	7,9	$6,8 \pm 0,5$	0,86	14,6
α -Aminobuttersäure	34	9,7	$7,7 \pm 0,1$	0,79	12,8
β -Aminobuttersäure	43	9,7	$8,3 \pm 0,4$	0,86	14,4
γ -Aminobuttersäure	60	9,7	$7,6 \pm 0,3$	0,79	17,0

Tab. 1. Molare quasistatische Totalinkremente, Relaxationszeiten und Dipolmomente von wäßrigen Aminosäuren bei ($25 \pm 0,3$) °C im isoelektrischen Bereich.

Die quasistatischen Totalinkremente von Aminosäuren setzen sich additiv aus den molaren quasistatischen Inkrementen δ_0 und aus dem Absolutwert der molaren Polarisationsverminderung $|\delta_0'|$ des Lösungsmittels zusammen, d. h.

$$\delta_{0t} = \delta_0 + |\delta_0'|, \quad \delta_0' < 0. \quad (1)$$

Die Polarisationsverminderung δ_0' kann näherungsweise aus den Höchsthäufigkeitsmessungen (s. oben) gewonnen werden, indem die dort ermittelten relativen molaren Inkremente $\gamma = \Delta\epsilon'/c\epsilon'$ in den quasistatischen Bereich wie folgt transformiert werden:

$$\delta_0' = \epsilon_w \cdot (\Delta\epsilon'/c\epsilon'). \quad (2)$$

Hier ist $\epsilon_w = 78,5$ die experimentell bestimmte quasistatische DK von destilliertem Wasser bei 350 MHz und 25 °C.

Im Vergleich zu Literaturwerten⁴ können die bei 350 MHz gemessenen molaren Inkremente bei den untersuchten Verbindungen insgesamt näherungsweise als quasistatisch angesehen werden. Nach den oben angeführten Gesichtspunkten wurden die molaren quasistatischen Totalinkremente im isoelektrischen Bereich ermittelt (s. Tab. 1, Spalte 2).

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

$$\epsilon_r' = \epsilon_0 - \frac{1}{2} \delta_{0t}c. \quad (3)$$

Hier ist

ϵ_r' der Realteil der komplexen DK der Lösung bei der Relaxationsfrequenz der Zwitterionen und ϵ_0 die quasistatische DK der Lösung bei der Molkonzentration c .

Die Beziehung (3) stellt im vorliegenden Fall nur eine gute Näherung dar, da das Lösungsmittel im Frequenzbereich der Relaxation der untersuchten Verbindungen selbst schon eine schwache dielektrische Dispersion durchläuft.

In Tab. 1 (Spalten 3, 4 und 5) werden die ermittelten Relaxationszeiten τ_m mit den theoretischen (auf Grund des kugelförmigen DEBYE-Modells) errechneten Werten τ_0 verglichen.

Auf der anderen Seite zeigen die aus Atomkalotten (nach STUART und BRIEGLEB) aufgebauten Aminosäure-Moleküle in guter Näherung kugelförmige Gestalt. Dies gilt insbesondere für Glycin und α -Alanin.

Da die τ_m/τ_0 -Werte nur maximal um 9% voneinander abweichen, liegt die Schlußfolgerung nahe, daß die Zwitterionen einfacher Aminosäuren in der Lösung tatsächlich kugelförmig vorliegen ($\varphi = \tau_m/\tau_0$ beschreibt dann nach DEBYE das Verhältnis der Mikroviskosität zur Makroviskosität).

Aus den molaren quasistatischen Inkrementen errechnen sich nun nach der ONSAGER-Theorie die Dipolmomente von kugelförmigen Zwitterionen (in wäßriger Lösung bei 25 °C) gemäß folgender Beziehung:

$$\mu = \frac{10}{n^2 + 2} \sqrt{\delta_{0t}} \approx 2,2 \sqrt{\delta_{0t}}. \quad (4)$$

Als Wert für den Brechungsindex n wurde hierbei der Festkörperwert von Glycin $n = 1,58$ eingesetzt, den auch GÄUMANN und GÜNTARD⁵ bei ihrer Berechnung des Glycin-Modells verwendet haben.

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

⁴ E. J. COHN, J. T. EDSALL u. J. G. KIRKWOOD, Proteins, Amino Acids and Peptides, Reinhold Publ. Corp., New York 1943.

⁵ T. M. GÄUMANN u. H. GÜNTARD, Helv. Chim. Acta 37, 971 [1954].