

die  $C_2H_4$ -Hydrierung von in Korund eingebauten  $Cr^{3+}$ -Ionen katalysiert wird, nicht aber von  $Ti^{3+}$ -Ionen. Im Rahmen der DOWDENschen Vorstellungen<sup>1</sup> 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. <sup>6</sup>), daß sie zur katalytischen Aktivierung nicht befähigt sind.

Bei Anwendung der mikrokatalytischen Pulstechnik<sup>7</sup> mit  $H_2$ -Trägergas 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  $1,28 m^2$ , Verweilzeit 0,15 sec) 75–85% (0,6–2,0%<sup>8</sup>) Umsatz gemessen. Die Aktivität blieb über längere Zeit und viele 0,5 ml-Dosierungen nahezu konstant. Wurde dagegen He als Trägergas 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  $H_2$ -Trägergas gemessen, so stieg der Umsatz sofort auf etwa 40%. Die oben erwähnten höheren Aktivitäten in  $H_2$ -Trägergas wurden erst nach erneuter Aktivierung bei  $550^\circ C$  erreicht. Außerdem wurden am reinen Korund stets und am Rubin nur im He-Trägergas, 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-Trägergas vergiftet das adsorbierte  $C_2H_4$  durch Nebenreaktionen (Polymerisation etc.) die Kontakte, nachdem der Wasserstoff bereits fortgespült worden ist. Dagegen wird im  $H_2$ -Trägergas das adsorbierte  $C_2H_4$  noch durch das Trägergas 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. <sup>9</sup>) 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. COSSEE<sup>10</sup> 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.

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

<sup>7</sup> 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.

<sup>8</sup> Die Umsätze in Klammern gelten für reinen Korund.

<sup>9</sup> 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.

<sup>10</sup> 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  $25^\circ C$  erfassen die Relaxationszeiten der Zwitterionen und ergeben zusammen mit den Messungen bei 10 und 33 GHz<sup>1</sup> die Möglichkeit, aus den molaren Totalinkrementen  $\delta_{0t}$  gemäß der aus der ONSAGER-Theorie folgenden Beziehung

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

die Dipolmomente  $\mu$  zu bestimmen.

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

Frühere Messungen mit Hilfe der Grenzflächenreflexion im Hohlleiter bei 10 und 33 GHz<sup>1,2</sup> geben näherungsweise (die Orientierungspolarisation der Zwitterionen ist bei diesen Frequenzen vernachlässigbar klein) die Polarisationsverminderung des Lösungsmittels 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.) dient<sup>3</sup>. 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.

<sup>2</sup> E. LERTES, Z. Physik **22**, 209 [1966].

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

System aq	$\delta_{0t}$	$\tau_0 \cdot 10^{-11}$ s (s. Anm. 4)	$\tau_m \cdot 10^{-11}$ s	$\varphi = \tau_m/\tau_0$	$\mu$ (Debye)
Glycin	34	6,2	$5,2 \pm 0,4$	0,84	12,8
$\alpha$ -Alanin	33	7,9	$6,5 \pm 0,1$	0,82	12,6
$\beta$ -Alanin	44	7,9	$6,8 \pm 0,5$	0,86	14,6
$\alpha$ -Aminobuttersäure	34	9,7	$7,7 \pm 0,1$	0,79	12,8
$\beta$ -Aminobuttersäure	43	9,7	$8,3 \pm 0,4$	0,86	14,4
$\gamma$ -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  $(25 \pm 0,3)^\circ\text{C}$  im isoelektrischen Bereich.

Die quasistatischen Totalinkremente von Aminosäuren setzen sich additiv aus den molaren quasistatischen Inkrementen  $\delta_0$  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  $\delta_0'$  kann näherungsweise aus den Höchsfrequenzmessungen (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  $25^\circ\text{C}$ .

Im Vergleich zu Literaturwerten<sup>4</sup> 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  $\epsilon_r'$  der Realteil der komplexen DK der Lösung bei der Relaxationsfrequenz der Zwitterionen und  $\epsilon_0$  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  $\tau_m$  mit den theoretischen (auf Grund des kugelförmigen DEBYE-Modells) errechneten Werten  $\tau_0$  verglichen.

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

Da die  $\tau_m/\tau_0$ -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  $25^\circ\text{C}$ ) 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 GÜNTARD<sup>5</sup> 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.

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

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