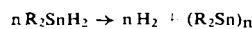


linienreiches, scharfes Röntgendiagramm aufweist. Beim Erhitzen an der Luft entsteht eine Abbauf orm, die sich um 900 °C in  $\alpha$ -Korund umwandelt.

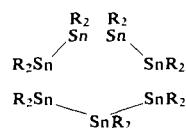
### Neue Synthesen im Gebiet der Organozinn-Verbindungen (Über Zinn-dialkyle)

W. P. Neumann, Gießen

Diäthylzinn-dihydrid [1] spaltet Wasserstoff ab, wenn es mit feinverteiltem Zinn oder besser bei Raum- oder wenig erhöhter Temperatur mit Aminen, bes. Pyridin, zusammengebracht wird.



$n$  ist je nach den Bedingungen 6–9, meist jedoch 7. Das wachsartige Diäthylzinn ist hellgelb, sehr oxydabel, leicht löslich in Benzol, schwerer in Cyclohexan, und praktisch unlöslich in Alkohol. Abbau mit  $Br_2$  bei  $-70^\circ C$  oder mit  $J_2$  bei  $-20^\circ C$  liefert ausschließlich Diäthylzinn-dihalogenid. Sämtliche Äthylgruppen absorbieren im Kernresonanzspektrum [2] gleichartig. Einwirkung von 1  $Br_2$  auf 1  $(R_2Sn)_7$  führt nicht zur Spaltung der Moleküle in zwei kleinere (die Teilchenzahl bleibt praktisch unverändert). Das polymere Diäthylzinn ist somit ringförmig, früher diskutierte offenkettige Strukturen sind ausgeschlossen. Nach älteren Vorschriften hergestellte Präparate erwiesen sich teilweise als inhomogen.



Diphenylzinn-dihydrid kann ebenfalls mit zahlreichen Aminen, bes. Pyridin oder Dimethylformamid, zu einem polymeren, in Benzol und vielen anderen Medien kaum oder praktisch nicht löslichen, kristallinen Diphenylzinn umgesetzt werden. Mit  $J_2$  entsteht bei  $20^\circ C$  (evtl. neben Spuren von  $(C_6H_5)_3SnJ$ ) lediglich  $(C_6H_5)_2SnJ_2$ . Mehrere früher beschriebene „Modifikationen“ von  $[(C_6H_5)_2Sn]_n$  sind inhomogen und bzw. oder enthalten erhebliche Mengen an Triphenylzinn-Resten, wie die Bausteinanalyse ergab.

### Kontaktkatalytische Parallelreaktionen und nicht-stationäres Verhalten von Katalysatoren

L. Riekert, Darmstadt

Bei einer Untersuchung des Ameisensäure-Zerfalls an elektrisch beheizten Platindrähten zwischen 300 und  $600^\circ C$ , und zwar besonders der dabei auftretenden Aktivitätsänderungen der Kontakte ergab sich, daß zwei Merkmale der Pt-Katalysatoren zu unterscheiden sind. Einmal die Anfangsaktivität, die mit der Geschwindigkeit der Desaktivierung zusammenhängt, andererseits die Aktivitätsminderung, die während der  $HCOOH$ -Zersetzung eintritt. Während die erste Eigenschaft offenbar durch die Zusammensetzung einer Chemisorptionsschicht aus O bzw. H beeinflußt wird, kann die durch die Einwirkung von  $HCOOH$  verursachte Aktivitätsabnahme durch eine parallel zum Zerfall der  $HCOOH$  zu gasförmigen Produkten verlaufende Zersetzung des Substrats unter Abscheidung von Kohle gedeutet werden. Der daraus resultierenden Blockierung der Kontaktfläche wirkt die Reaktion zwischen C und  $CO_2$  entgegen. Diese Nebenreaktionen üben, obwohl mengenmäßig ganz unbedeutend gegenüber dem Zerfall zu gasförmigen Produkten, einen entscheidenden Einfluß auf das Zeitgesetz des letzteren

[1] W. P. Neumann, Angew. Chem. 73, 542 [1961].

[2] Für die Messung dankt der Vortr. Dr. E. G. Hoffmann, MPI für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr.

aus. Dieses Zeitgesetz geht aus einem System simultaner Differentialgleichungen hervor. Die Ergebnisse werden in der Zeitschrift für Elektrochemie veröffentlicht.

### Die Energieübertragung auf adsorbierte $o$ - $H_2$ und $p$ - $H_2$ -Molekülen

Klaus Schäfer, Heidelberg

Durch Untersuchung des Wärmeleitvermögens zwischen einem elektrisch geheizten Draht und einer kalten Glaswand bei Drucken um  $10^{-3}$  Torr gelingt bekanntlich die Bestimmung des thermischen Akkommakationskoeffizienten. Läßt man die Moleküle vor dem Zurückfliegen an die kalte Glaswand zwei Stöße unmittelbar hintereinander mit zwei verschiedenen aufgeheizten Oberflächen ausführen, so gelingt sogar die Aufteilung der Gesamtakkommakation auf zwei verschiedene Freiheitsgrade. Messungen der Akkommakation der verschiedenen Wasserstoffmodifikationen an Platinoberflächen ergab, daß bei  $175^\circ K$  der Translationsfreiheitsgrad bei  $o$ - $H_2$  und  $p$ - $H_2$  praktisch gleich gut, nämlich mit ca. 44 % energetisch akkommadiert, während der Rotationsfreiheitsgrad bei  $p$ - $H_2$  mit 4 bis 5 % und bei  $o$ - $H_2$  nur mit  $1/2\%$  akkommadiert. Bei Zimmertemperatur beträgt die Translationsakkommakation bei beiden Modifikationen immer noch ca. 41 %, während die Rotation nur noch zu ca. 2 % bei  $p$ - $H_2$  und zu  $1/2\%$  bei  $o$ - $H_2$  akkommadiert.

Dies unterschiedliche Verhalten der Energieübertragung auf die Rotation der  $H_2$ -Modifikationen läßt sich leicht quantitativ deuten, wenn man wie bei der Schwingungskommakation die Energieübertragungswahrscheinlichkeit proportional dem thermischen Energieinhalt der Rotationsenergie ansetzt. Der große Unterschied der thermischen Enthalpien von  $p$ - $H_2$  und  $o$ - $H_2$  führt dann bei tiefen und hohen Temperaturen zum richtigen Verhältnis zwischen den Rotationsakkommakationen von  $p$ - $H_2$  und  $o$ - $H_2$ .

### Gasvermischung in Wirbelschichten

G. Schiemann, F. Fetting, K. Schügerl und M. Baerns, Hannover

Die radiale Vermischung der Gasphase in einer Wirbelschicht wurde quantitativ durch einen radialen Mischungskoeffizienten erfaßt. Hierzu wurde die Ausbreitung eines Spurgases von einer in der Wirbelschicht axialsymmetrisch angeordneten, nahezu punktförmigen Quelle gemessen. Der axiale Mischungsvorgang konnte mit Hilfe von Verweilzeitverteilungen des durchströmenden Gases durch einen axialen Mischungskoeffizienten gekennzeichnet werden.

Der radiale Mischungskoeffizient  $M_r$  nahm mit steigender Strömungsgeschwindigkeit des Gases zunächst angenähert linear zu, und zwar bei kleinen Körnern (Quarz  $75 \mu$ ) stärker als bei großen Körnern (Quarz  $125 \mu$ ,  $175 \mu$ ). Bei sehr großen Geschwindigkeiten näherte sich  $M_r$  einem Grenzwert (z. B.: Quarz  $75 \mu$  angeströmt mit Stickstoff  $M_r = 22 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ); in der Nähe des Austragspunktes begann  $M_r$  wieder abzunehmen. Die Temperatur hatte nur geringen Einfluß auf den radialen Mischungsvorgang.

Der axiale Mischungskoeffizient  $M_a$  [ $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ] ließ sich für verschiedene Korngrößen (Quarz  $75 \mu$ ,  $125 \mu$ ,  $175 \mu$ ) in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit  $u$  des Gases in dem untersuchten Geschwindigkeitsbereich durch folgende Beziehung wiedergeben:  $M_a = 3,6 (u/u_{wp})^{1.9}$ ; dabei ist  $u_{wp}$  die Strömungsgeschwindigkeit am Wirbelpunkt.

Auf Grund der Mischungskoeffizienten und Umsatzmessungen bei der Äthylen-Hydrierung als Modellreaktion konnte gezeigt werden, daß die untersuchten Wirbelschichten bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten einen Übergang zwischen dem idealen Strömungsrohr und dem idealen Rührkessel darstellen. Bei sehr großen Strömungsgeschwindigkeiten sanken die Umsätze infolge von Blasenbildung (*by-pass*) unter die des idealen Rührkessels.