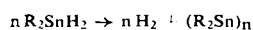


linienreiches, scharfes Röntgendiagramm aufweist. Beim Erhitzen an der Luft entsteht eine Abbauf orm, die sich um 900 °C in α -Korund umwandelt.

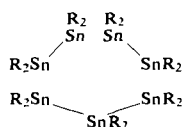
Neue Synthesen im Gebiet der Organozinn-Verbindungen (Über Zinn-dialkyle)

W. P. Neumann, Gießen

Diäthylzinn-dihydrid [1] spaltet Wasserstoff ab, wenn es mit feinverteilter 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°C oder mit J_2 bei -20°C liefert ausschließlich Diäthylzinn-dihalogenid. Sämtliche Äthylgruppen absorbieren im Kernresonanzspektrum [2] gleichartig. Einwirkung von 1 Br_2 auf 1 $(\text{R}_2\text{Sn})_7$ 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°C (evtl. neben Spuren von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnJ}$) lediglich $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnJ}_2$. Mehrere früher beschriebene „Modifikationen“ von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}]_n$ sind inhomogen und bzw. oder enthalten erhebliche Mengen an Triphenylzinn-Resten, wie die Bausteinanalyse ergab.

Kontaktkatalytische Parallelreaktionen und nichtstationäres Verhalten von Katalysatoren

L. Riekert, Darmstadt

Bei einer Untersuchung des Ameisensäure-Zerfalls an elektrisch beheizten Platindrähten zwischen 300 und 600°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 Aktivitätsverminderung, 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 Kontaktoberfläche 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 -Molekeln

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 Akkommodationskoeffizienten. Läßt man die Molekeln vor dem Zurückfliegen an die kalte Glaswand zwei Stöße unmittelbar hintereinander mit zwei verschieden aufgeheizten Oberflächen ausführen, so gelingt sogar die Aufteilung der Gesamtakkommodation auf zwei verschiedene Freiheitsgrade. Messungen der Akkommodation der verschiedenen Wasserstoffmodifikationen an Platinoberflächen ergab, daß bei 175°K der Translationsfreiheitsgrad bei o- H_2 und p- H_2 praktisch gleich gut, nämlich mit ca. 44 % energetisch akkommodiert, während der Rotationsfreiheitsgrad bei p- H_2 mit 4 bis 5 % und bei o- H_2 nur mit $1/2$ % akkommodiert. Bei Zimmertemperatur beträgt die Translationsakkommodation 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 akkommodiert.

Dies unterschiedliche Verhalten der Energieübertragung auf die Rotation der H_2 -Modifikationen läßt sich leicht quantitativ deuten, wenn man wie bei der Schwingungsakkommodation 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 Rotationsakkommodationen 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 75μ) stärker als bei großen Körnern (Quarz 125μ , 175μ). Bei sehr großen Geschwindigkeiten näherte sich M_r einem Grenzwert (z. B.: Quarz 75μ 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 75μ , 125μ , 175μ) in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit u des Gases in dem untersuchten Geschwindigkeitsbereich durch folgende Beziehung wiedergeben: $M_a = 3,6 (u/u_w)^{1,9}$; dabei ist u_w 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.