

Mechanismus der heterogenen Katalyse

Vom 20. bis 25. Juli 1964 fand in Amsterdam der III. Internationale Katalysekongreß statt. Unter dem Generalthema „Der Mechanismus der heterogenen Katalyse“ wurden diskutiert:

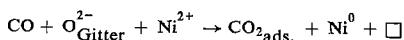
1. Molekulare Beschreibung der katalytischen Reaktion und ihrer Zwischenzustände.

2. Selektivität in der heterogenen Katalyse.

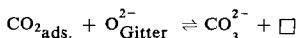
Für die Frage nach den Einzelprozessen heterogen katalysierter Reaktionen liefern Untersuchungen der Chemisorption wertvolle Hinweise. Auf Grund von Messungen des elektrischen Widerstands von Metallfilmen während der Adsorption von Wasserstoff und Sauerstoff kommen V. Ponec, Z. Knor und S. Černý zu folgender Abstufung der katalytischen Aktivität: $\text{Pd}, \text{Rh} > \text{Ni} > \text{Mo}$. An Pd und Rh werden entweder Sauerstoff und Wasserstoff gemeinsam adsorbiert oder aber adsorbierte Sauerstoff reagiert mit Wasserstoff aus der Gasphase. Das entstehende Wasser wird desorbiert und hemmt nicht. Am Ni dagegen ist eine dissoziative Adsorption des Wasserstoffs für das Zustandekommen der Reaktion notwendig, während die Reaktion am Mo nur bei Einwirkung von atomarem Wasserstoff auf adsorbierten Sauerstoff abläuft. Die Autoren vermuten an Ni und Mo die Bildung von Hydroxylgruppen, die nicht desorbiert werden. Es lassen sich Beziehungen zwischen katalytischer Aktivität und Energie der Adsorption finden.

Ebenfalls mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen untersuchten S. K. Bhattacharyya, K. S. De, S. N. Pandao und G. V. Chandrashekhar die Chemisorption von Äthanoldampf und Wasserstoff an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ zwischen 80 und 250 °C. Die adsorbierte Menge Äthanol nimmt systematisch vom reinen Al_2O_3 zum reinen ZnO ab. Gaschromatographische Untersuchungen der adsorbierten Dämpfe zeigten, daß sich schon bei relativ niedrigen Temperaturen Äther, Wasser und Acetaldehyd bilden. Maximale Wasserstoffadsorption fand an 80 % $\text{Al}_2\text{O}_3/20\% \text{ZnO}$ statt, während reines Al_2O_3 Wasserstoff nicht adsorbiert. Für die erhöhte Dehydrierungsaktivität dieser Mischkatalysatoren scheint die Verteilung des ZnO auf Al_2O_3 verantwortlich zu sein.

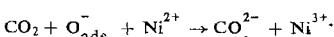
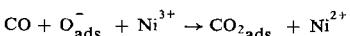
K. Klier und M. Jiratova studierten durch Adsorptions-Desorptionsmessungen und Leitfähigkeitsbestimmungen, sowie durch Verfolgung der Austauschreaktion mit ^{14}C die Vorgänge an einer NiO -Oberfläche bei Einwirkung von CO, CO_2 und O_2 . CO bildet neben physisorbiertem CO eine oxydierte Oberflächenverbindung nach



während CO_2 Carbonat liefert:



Sauerstoff ist dissoziativ adsorbiert. Mit ihm bilden CO und CO_2 gleichfalls $\text{CO}_{\text{ads.}}$ bzw. Carbonat bei Reduktion bzw. Oxydation der Ni-Kationen:



Durch Kombination von kinetischen und thermochemischen Messungen kamen J. Coue, P. C. Gravelle, R. E. Ranc, P. Rue und S. J. Teichner zu analogen Vorstellungen über den Mechanismus der CO-Oxydation an NiO . Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist die Desorption des CO_2 . Die elektronische Struktur des Kontakts hat keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

K. Tamaru hat die Adsorption von N_2 und H_2 am Ammoniakkatalysator $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ im Temperatur- und Druck-

bereich der Ammoniaksynthese gemessen. Die Adsorption und die Reaktion chemisorbierten Stickstoffs mit H_2 wurden als Elementarschritte der Gesamtreaktion gesondert verfolgt. Als geschwindigkeitsbestimmenden Teilvorgang fand er bei niedrigen Temperaturen und hohen H_2 -Drucken die Chemisorption des N_2 , während bei höheren Temperaturen und niedrigen H_2 -Drucken die Hydrierung des chemisorbierten N_2 am langsamsten verläuft.

Bei 30 °C und -100 °C verfolgten R. P. Eischens und J. Jacknow IR-spektroskopisch die Chemisorption von N_2 an Ni auf Silicagel und die Wechselwirkungen mit Zweitgasen. Die auftretenden Banden (auch von ^{15}N) und Betrachtungen der spezifischen Extinktionskoeffizienten führen zu folgenden Ergebnissen: N_2 wird in der Struktur $\text{Ni}-\text{N} \equiv \text{N}^+$ adsorbiert. Zugabe von Gasen, die Wasserstoff enthalten, führt zu einer Bandenverschiebung zu höheren Frequenzen, die mit der Bildung der Struktur $-\text{H}-\text{Ni}-\text{N} \equiv \text{N}^+$ identifiziert wird.

Die Möglichkeit, daß NH-Gruppen auftreten, wird nicht ausgeschlossen. O_2, NO_2 und CO verdrängen N_2 aus der Oberfläche.

Durch IR-Spektroskopie und Umsatzmessungen kamen J. L. Carter, P. J. Lucchesi, J. H. Sinfelt und D. J. C. Yates zu neuen Ergebnissen für eine alte, schon oft untersuchte Reaktion, die Äthylenhydrierung am Al_2O_3 und $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Die Adsorption von C_2H_4 bei Raumtemperatur führt zur Bildung der beiden Oberflächenverbindungen $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{S}$ und $\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}$, wobei S ein Oberflächenzentrum bedeutet. Durch Behandlung mit H_2 bei erhöhter Temperatur werden die chemisorbierten Komplexe verdrängt. Als Reaktionsprodukte treten bei tiefen Temperaturen vorwiegend C_2H_6 und etwas $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ auf, mit steigender Temperatur nimmt der Anteil an CH_4 und $n\text{-C}_4\text{H}_8$ zu. Die Anwesenheit geringer Mengen Pt auf Al_2O_3 erleichtert die Ablösung der Chemisorptionskomplexe während der H_2 -Behandlung bedeutend. Die Autoren führen dies auf eine gleichzeitige Wirkung von Pt und Al_2O_3 zurück mit der Annahme, daß die reaktionsfähigen Zwischenprodukte zwischen den Pt- und Al_2O_3 -Zentren zu wandern vermögen.

J. B. Peri versuchte die Verhältnisse während der Polymerisation von 1-Buten an $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ durch IR-Spektroskopie zu klären. 1-Buten wird olefinisch an charakteristischen α -Zentren adsorbiert, die etwa 1 % einer trockenen Oberfläche bedecken. Durch Vergiftung dieser α -Zentren mit NH_3 oder H_2O verschwinden Isomerisierungs- und Polymerisierungsaktivität, während Chemisorption von HCl die α -Zentren in Brönsted-Zentren höherer Aktivität umwandelt. Ionische Zwischenstufen existieren vermutlich nur in Konzentrationen, die für den Nachweis zu niedrig sind.

Dagegen fanden H. P. Leftin und E. Hermana für die Isomerisierung von 1-Buten an $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ UV-spektroskopisch Hinweise für das Auftreten des Butenylum-Ions. Sie formulierten unter Zuhilfenahme von kinetischen Messungen einen Mechanismus, der die Stereoselektivität der Isomerisierungsreaktion auch der Pentene und Hexene zu erklären gestattet. Das Carboniumion entsteht durch Abspaltung eines Hydridions an einem Zentrum, das als Lewis-Säure wirkt.

Auch Messungen der Elektronenspinresonanz können zum wertvollen Hilfsmittel der Katalyseforschung werden, sei es daß Radikale im Reaktionsablauf auftreten, oder daß der Katalysator selbst freie Spins aufweist, wie dies u. a. bei organischen konjugierten Polymeren der Fall sein kann. J. Gallard, Th. Laederich, M. Nechtschein, A. Pecher, R. Salle und Ph. Traynard untersuchten an Hand des N_2O -Zerfalls und der Amiensäure-Dehydratisierung den Einfluß der Struktur und der Zahl freier Spins verschiedener Polymere auf die katalytische Aktivität. Die Zahl freier Spins läßt sich durch Temperaturbehandlung oder durch Blockade mit Radikalen verändern. Derartige Versuche scheinen einen symbatischen Verlauf zwischen katalytischer Aktivität und Zahl der freien Spins in der Kontaktobерfläche zu bestätigen, wenn auch die Wirkung der freien Spins offenbar von der Struktur des Polymeren abhängt.

Neben der Untersuchung von Oberflächenverbindungen sind die Oberflächeneigenschaften und die Natur der aktiven Zentren, sowie deren Einfluß auf Aktivität und Selektivität Ziel zahlreicher Arbeiten. Insbesondere die Acidität von Katalysatoren ist noch immer ein weitgehend undefinierter Begriff, und verschiedene Bestimmungsmethoden liefern verschiedene Ergebnisse. *I. D. Chapman* und *M. L. Hair* studierten mit Hilfe der IR-Spektroskopie die Oxydation an einer $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche. Benzaldehyd wird oberhalb 125°C zum Benzoat oxydiert. Auf Grund von Frequenzverschiebungen in Abhängigkeit vom Al_2O_3 -Gehalt kommen die Autoren zu dem Schluß, daß die Lewis-Acidität im gleichen Maß zunimmt wie die Brönsted-Acidität abnimmt.

Cracking, Isomerisierung, Polymerisation, Alkylierung und Dehydratisierung verlaufen an sauren Katalysatoren, so daß eine Relation zwischen Acidität einerseits und Aktivität und Selektivität andererseits gesucht wird. *M. Misoni*, *Y. Saito* und *Y. Yoneda* bestimmten die Verteilung der Zentren gaschromatographisch durch Messung des Retentionsvolumens von Benzol an schrittweise durch Pyridin vergiftetem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ um 200°C . Die so erhaltene Verteilungskurve für die Säurestärke stimmt qualitativ mit der überein, die man bei der Titration mit Amin findet. Gleichzeitige Aktivitätsmessungen zeigten, daß Polymerisation, Cracking und Isomerisierung von Butenen sowie Entalkylierung von t-Butylbenzol stark saure Zentren voraussetzen, während für cis-trans-Isomerisierung und Doppelbindungsverschiebung sowie für die Cracking von Octenen eine geringere Säurestärke genügt. Die Dehydratisierung von t-Butanol verläuft auch an schwach sauren Zentren.

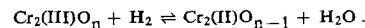
Den Versuch, Acidität und katalytische Aktivität in eine Beziehung zu bringen, machten auch *C. Naccache*, *J. Bandiera*, *G. Wicker* und *B. Imelik* für die Polymerisation von Äthylenoxyd an $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Es zeigt sich, daß die Polymerisationsaktivität mit dem Hydratationsgrad der Oberfläche variiert, wobei die Kettenlänge nur in Gegenwart stark saurer Zentren wachsen kann. Der einleitende Vorgang muß die Addition eines monomeren Äthylenoxyd-Moleküls an eine OH-Gruppe der Oberfläche sein. Die Reaktionsprodukte sind Polyoxyäthylen und ein höherer Aldehyd, der sich nach Isomerisierung des Äthylenoxyds zu bilden vermag.

Die Bestimmung von Zahl und Art der aktiven Zentren eines „entkationisierten“ Zeoliths gelang *J. Turkevich*, *F. Nozaki*, und *D. Stamires* mit einer gaschromatographischen Pulsmethode sowie der Elektronen- und Kernresonanzspektroskopie. Es wird ein Donator-Acceptor-Mechanismus formuliert, der im katalytischen Prozeß weder die Leitungselektronen beansprucht noch ein Anheben von Elektronen ins Leitungsband verlangt.

Auch *G.-M. Schwab* forderte für p- und n-dotierte Aluminiumoxyde und für Zeolithe, die mit verschiedenen Kationen ausgetauscht wurden, die Beteiligung von Donator- und Acceptorstellen der Oberfläche beim Crackprozeß. Er untersuchte die Adsorption von basischen Farbstoffen aus der Lösung, die Adsorption von BF_3 und NH_3 bei erhöhter Temperatur, die Crackaktivität (Cumol) und den Substituenteneinfluß (p-Methylcumol) auf den Crackprozeß. Aus den Ergebnissen wird auf einen bipolaren Charakter der Oberfläche geschlossen, d. h. hohe Crackaktivität setzt sowohl „Lewis-saure“ Zentren mit Elektronendefekten als auch elektronenreiche Gruppen voraus.

S. E. Tung und *E. McIninch* diskutierten an Hand der Produktverteilung bei der Cracking von 1-Hexen einen Ionen-Radikal-Mechanismus. Cracking und Dehydrierung können an denselben „Lewis-sauren“ Zentren von Al_2O_3 verlaufen. 1-Hexen wird über ein Carboniumion gecrackt und bildet eine chemisorbierte Olefinstruktur. Durch Aufnahme von Wasserstoffatomen entstehen an die Oberfläche gebundene Radikale, die selbst weiter gecrackt werden.

Den Charakter der für die Dehydrierung aktiven Zentren eines Chromoxyd/ Al_2O_3 -Kontakts sehen *L. L. van Reijen*, *W. M. H. Sachler*, *P. Cossee* und *D. M. Brouwer* in Cr^{3+} - oder Cr^{2+} -Ionen der Oberfläche in Abhängigkeit vom Gleichgewicht



Für die Dehydrierungsreaktion an Ionen von Übergangsmetallen in einer Oxydoberfläche sollen zwei Faktoren von Bedeutung sein:

- a) Unvollständige Koordination des Ions,
- b) genügend stabile Metall-Kohlenstoff-Bindungen.

Beide Bedingungen vermag das Cr^{2+} -Ion besonders gut zu erfüllen, was zu einer höheren Aktivität von Oberflächen führt, die Cr^{2+} enthalten.

Auch strukturelle Faktoren sind für die katalytische Aktivität und Selektivität von Bedeutung. Hinsichtlich ihrer Crackaktivität und -selektivität verglichen *C. E. Adams*, *C. N. Kimmerlin jr.* und *D. P. Shoemaker* einen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator mit einem sauren Mordenitpräparat gleicher Zusammensetzung und wiesen den Einfluß der Porenstruktur auf. Aus den engeren Poren des Mordenits können Reaktionsprodukte nur langsam abdiffundieren. Überdies vermögen Kohlenstoffablagerungen die Poren zu blockieren und damit die wirksame Oberfläche zu reduzieren.

Platin-Trägerkatalysatoren sind als Reformierungskontakte von Bedeutung. Dabei beeinflußt die Kristallgröße die Selektivität. *H. J. Maat* und *L. Moscou* stellten Katalysatoren verschiedener Pt-Kristallgröße durch thermische Behandlung her und fanden bei zunehmender Kristallgröße eine Abnahme der Aktivität für die dehydrierende Ringschließung bei gleichzeitiger Zunahme der Isomerisierungsaktivität. Die veränderliche Selektivität im Reformierungsprozeß (Abnahme der Octanzahl des Benzens) muß zum Teil einer Vergrößerung der Kristallite durch Sinterung zugeschrieben werden.

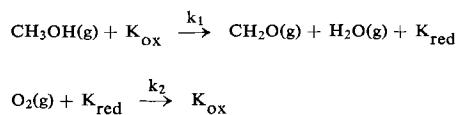
Da Exoelektronen aus einer dünnen Oberflächenschicht emittiert werden, erscheint es interessant, einen Zusammenhang zwischen katalytischer Aktivität (als reiner Oberflächen-eigenschaft) und der Emissionsfähigkeit für Exoelektronen zu suchen. *N. I. Kobozev*, *I. V. Krilova* und *A. S. Shashkov* unternahmen diesen Versuch an Platinkontakten auf halbleitenden und dielektrischen Trägern und an Luminophoren ($\text{ZnS}\cdot\text{Cu}$ und $\text{ZnS}\cdot\text{Ag}$). Für die Platinkontakte fanden sie keinen einfachen Zusammenhang zwischen Aktivität und Exoelektronenemission, während für die Luminophore beide Größen sowie die Lumineszenzintensität symbiotisch verlaufen. Es wird geschlossen, daß das Elektronengas des Trägers keinen wesentlichen Einfluß auf die Aktivität von Metallträgerkatalysatoren hat, wogegen bei den Luminophoren die Elektronen des Trägers aktiv am katalytischen Vorgang teilhaben.

Mit den Sekundärprozessen, insbesondere der Bildung von Aromaten, während der Cracking von n-Hexadecan befaßten sich *J. W. Hightower* und *P. H. Emmett*. Aromaten werden im wesentlichen durch Polymerisation von Olefinen mit drei oder mehr C-Atomen gebildet, nicht dagegen durch dehydrierende Ringschluß von Paraffinen. Höhere Aromaten entstehen offenbar nicht durch Alkylierung von Benzol. Unter den gewählten Bedingungen stellte sich das Gleichgewicht zwischen Olefinen und Carboniumionen schnell ein, verglichen mit dem Wasserstoffübergang auf das Carboniumion, der zur Bildung von Paraffinen führt.

Die Vergiftung eines Reformierungskontakts (Pt-Trägerkontakt) durch Schwefelverbindungen bei der Umwandlung von Cycloparaffinen unter industriellen Bedingungen verfolgten *Kh. M. Minachev* und *G. V. Isagulyants*. Für die Vergiftungssubstanz stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Gasphase und Oberfläche ein. Es soll sich eine Chemisorptionsbindung unter Beanspruchung von Elektronen des Schwefels bilden. Im Gegensatz zu herkömmlichen Meinungen können die Autoren Cyclohexen nicht als Zwischenprodukt bei der Umwandlung von Cyclohexan in Benzol und Methylcyclopentan feststellen.

P. Jiru, *B. Wichterlova* und *J. Tichy* untersuchten die Oxydation von Methanol an $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ zu Formaldehyd. Sie

formulierten einen Oxydations-Reduktions-Mechanismus, darstellbar in der Form



Die Geschwindigkeit des Vorgangs bei 270 °C lässt sich durch die Gleichung

$$r = \frac{k_1 p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{1 + 0,5(k_1/k_2) p_{\text{CH}_3\text{OH}}/p_{\text{O}_2}}$$

beschreiben.

Für Pt, Pd und Ru fanden *F. Hartog, J. H. Tebben* und *C. A. M. Wetering* einen engen Zusammenhang zwischen Hydrierung und Wasserstoff-Deuterium-Austausch von Benzol. In beiden Reaktionen treten chemisorbierte Strukturen des Typs C_6X_6 und C_6X_7 auf, wobei X entweder H oder D bedeutet. Cyclohexen ist Zwischenprodukt der Hydrierung. Nur 1 % des an der Oberfläche gebildeten C_6H_{10} wird, vorwiegend an Ru, als solches desorbiert. Der überwiegende Teil reagiert weiter zu Cyclohexan. Zu diesen Schlüssen führten kinetische Messungen, sowie gaschromatographische und massenspektrometrische Analyse der Reaktionsprodukte.

Um weitere Aufschlüsse über den Mechanismus der Eliminierung von Wasser aus Alkoholen zu gewinnen, untersuchten *J. Manassen* und *H. Pines* die Dehydratisierung von cis- und trans-1,4-Cyclohexandiol an Al_2O_3 mit 0 bis 2 Gew.-% Na bei 25 °C. Das trans-Isomer liefert als Hauptprodukt 1,4-Epoxyhexan. Die Dehydratisierungsgeschwindigkeit des cis-Isomers ist etwa 50-mal langsamer, und Hauptprodukt ist Cyclohexanol. 1,4-Epoxyhexan kann aus der cis-Verbindung nur nach Isomerisierung entstehen. Wahrscheinlichstes Zwischenprodukt dieser Isomerisierung ist 4-Hydroxyhexan.

In ähnlicher Weise versuchen *P. Andreu, R. Letterer, W. Löw, H. Noller* und *E. Schmitz* bei der HCl-Eliminierung aus Halogenkohlenwasserstoffen an Oxyd- und Salzkatalysatoren Entscheidungen über mögliche Mechanismen zu gewinnen. cis-Chlorstilben ist reaktionsfähiger als die trans-Verbindung. Ein cis-Mechanismus scheint deshalb bevorzugt. 2-Chlorbutan bildet das thermodynamisch weniger stabile cis-2-Buten leichter als trans-2-Buten. Analoge Verhältnisse findet man bei 1-Chlorbutan. Wertvolle Hinweise lieferte neben der HCl-Eliminierung die Addition von DCl an Olefine.

Einem bisher in der heterogenen Katalyse etwas vernachlässigten Gebiet widmeten sich *M. Kraus, K. Kochloefl, L. Beránek* und *V. Bažant*. Sie untersuchten für die Entalkylierung von Alkyl- und Dialkylphenolen an saurem Aluminiumoxyd, für die Hydrogenolyse von Alkyl- und Dialkylphenolen an Ni und für die Dehydratisierung von sekundären Alkoholen an Al_2O_3 den Einfluß der Struktur des Substrats auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Von entscheidender Bedeutung sind sterische Faktoren, während eine mögliche Wirkung veränderter Elektronenstruktur offenbar durch die Chemisorption am Kontakt verhindert wird.

An kubisch flächenzentrierten und hexagonalen Metallen verfolgten *K. Hirota* und *T. Ueda* den selektiven Isotopenaustausch zwischen p-Xylol und schwerem Wasser. Pt und Pd tauschen sowohl Methyl- als auch Ringwasserstoff aus, Ir, Ru, Rh ebenfalls, jedoch weniger schnell, Co, Ni nur Methylwasserstoff, während Ag und Cu inaktiv sind. Das Verhältnis von Ring- und Methylwasserstoffaustausch fällt in der Reihe



Es besteht eine Parallele zwischen dem kleinsten Atomabstand der Metalle und diesem Verhältnis.

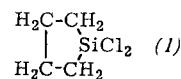
Y. Izumi und Mitarbeiter berichteten über Fortschritte in der asymmetrischen Synthese von Aminosäuren, Reaktionen also, die zum Verständnis von Enzymreaktionen von Bedeutung sind. Die Autoren modifizierten Raney-Nickel mit Glutaminsäure und 2-Methylglutaminsäure sowie mit L-Threonin und L-Allothreonin. Es konnte eine asymmetrische Hydrierung von Methylacetooacetat zu 72 % L-Methyl-2-hydroxybutyrat und 28 % D-Form erzielt werden.

[VB 851]

Metallorganische Verbindungen

Vom 9. bis 11. Juni 1964 veranstaltete die Abteilung „Organometallic Chemistry“ der New York Academy of Sciences in New York einen Kongreß über „Industrial Synthesis and Applications of Organometallics“.

E. G. Rochow (Cambridge, Mass.) behandelte die Übertragung der Synthese von Alkylsiliciumhalogeniden auf Ge, Sn, P, As und Sb durch Einwirkung von Alkyhalogeniden auf Legierungen der betreffenden Elemente mit Cu bei Temperaturen zwischen 300 und 400 °C. Bei der Reaktion von α,ω -Dihalogeniden mit Silicium, das 10–25 % Cu enthält, entstehen – je nach Kettenlänge der Alkyldihalogenide – Alkylensiliciumhalogenide, z.B. $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$, oder cyclische Verbindungen (1) mit Si als Heteroatom.



G. J. M. van der Kerk (Utrecht) gab einen Überblick über die Additionsreaktionen von Metallhydriden an ungesättigte Kohlenstoffverbindungen. Polarität der Bindung, Polarisierbarkeit und sterische Faktoren entscheiden, ob die Anlagerung polar oder radikalisch verläuft. Während z.B. die Addition von Aluminiumhydrid-Verbindungen polar verläuft, treten bei den Zinnhydriden je nach Reaktionsbedingungen beide Möglichkeiten auf, d.h. sowohl Organoaluminium-Verbindungen als auch Radikalbildner katalysieren die Addition von Zinnhydriden an ungesättigte Verbindungen. Bei der Reaktion bifunktioneller Zinnhydride (z.B. R_2SnH_2) mit Alkinen oder Diolefinen erhält man entweder Hochpolymere oder Zinn-Heterocyclen.

W. J. Considine, A. Ross und *R. J. Daum* (Rahway, N.Y.) befaßten sich in getrennten Vorträgen mit der Synthese von Organozinn-Verbindungen über Grignard-Verbindungen (wie sie in den USA industriell durchgeführt wird, obwohl der Preis pro Äquivalent Metallalkyl bei den Grignard-Verbindungen etwa doppelt so hoch ist wie bei den entsprechenden, durch unmittelbare Synthese gewonnenen Aluminiumalkylen). Sie beschrieben die industriellen Anwendungen der Organozinn-Verbindungen als Stabilisatoren für Polyvinylchlorid (z.B. Dibutylzinn-dimaleinat oder -dilauroinat) oder für chlorierte Schmieröle, Kautschukarten und chlorierte Lösungsmittel.

Aus der Übersicht von *H. Lehmkuhl* (Mülheim/Ruhr) über neue Entwicklungen auf dem Gebiet der aluminiumorganischen Verbindungen verdienen die Aluminiumtrialkenyl-Verbindungen Erwähnung, die sich aus (neuerdings leicht zugänglichen) α,ω -Diolefinen und z.B. Aluminiumtrisobutyl synthetisieren lassen. Sie dienen als Zwischenprodukte für die Synthese langkettiger, bifunktioneller aliphatischer Verbindungen. Aluminiumorganische Komplexverbindungen können in elektrochemischen Großprozessen Verwendung finden, z.B. zur Herstellung von Tetraäthyl- oder Tetramethylblei, für die Gewinnung von Natrium aus Natriumamalgam und in der Raffination von Natrium und Aluminium zu hoher Reinheit.