

Untersuchungen über die Reduktionsgeschwindigkeit des Cytochroms lassen erkennen, daß der Enzym-Substrat-Komplex wesentlich schneller als das substratfreie Cytochrom reduziert wird. Daraus wird die Kopplung von Elektronentransport und Hydroxylierung verständlich.

[Kolloquium des Max-Planck-Instituts für Ernährungsphysiologie, am 11. November 1968] [VB 184]

## Gleichzeitiger Stoff- und Wärmetransport bei Wandreaktion (Hydrierung von Äthylen am Platinkontakt im Ringspalt)

Von G. Jeromin und F. Fetting (Vortr.)<sup>[\*]</sup>

Beim Ablauf heterogener exothermer Reaktionen an katalytisch wirkenden Wänden treten in durchströmten Reaktoren unter adiabatischen Verhältnissen Temperaturgradienten zwischen der Oberfläche und dem Gasstrom auf. Falls die Reaktionsgeschwindigkeit so hoch ist, daß der Stofftransport allein geschwindigkeitsbestimmend ist, kann eine Analogie zwischen Wärmeabfuhr von der heißen Wand und Stofftransport zur katalytisch wirkenden Wand angenommen werden. Unter dieser Voraussetzung können die Wandtemperaturen, die sich bei stationären Verhältnissen einstellen, relativ einfach berechnet werden. Das Temperaturniveau hängt von der adiabatischen Übertemperatur und damit von der Reaktionsenthalpie sowie der Konzentration der reagierenden Komponente ab.

[\*] Dr. G. Jeromin <sup>[\*\*]</sup> und Prof. Dr. F. Fetting <sup>[\*\*\*]</sup>  
Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Hannover

[\*\*] Neue Adresse: Farbenfabriken Bayer AG, Werk Uerdingen, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium  
415 Krefeld-Uerdingen

[\*\*\*] Neue Adresse: Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule, 61 Darmstadt, Hochschulstraße 2

Theoretische Abhandlungen über die genannten Zusammenhänge liegen seit mehreren Jahren vor, experimentelles Material ist nur spärlich für „örtliche“ Verhältnisse (an einem dünnen Draht) vorhanden. In der vorliegenden Arbeit wurden die auftretenden Temperaturen in Abhängigkeit von den Einflußgrößen für integrale Verhältnisse untersucht.

Als Modellreaktion diente die Hydrierung von Äthylen (Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R = -32$  kcal/mol). Die Gasgemische enthielten jeweils 5 Vol-% Äthylen und unterschiedliche Mengen an Wasserstoff, Stickstoff oder Argon. Die Reaktion lief an einem 5 oder 25 cm langen Platinfilm ab, der auf einem längeren Glasrohr (Außendurchmesser 18,1 mm) aufpräpariert war; dieses befand sich als Innenrohr in einem Ringspaltreaktor. Die Temperatur längs der Katalysatorwand konnte in einfacher Weise durch ein an der Innenwand des Innenrohres verschiebbares Thermolement gemessen werden.

Die Messungen zeigten den steilen Temperaturanstieg von etwa 100 bis 200 °C am Beginn der Katalysatorstrecke. Da die Lewiszahl größer als eins war, nahm die Temperatur in allen Fällen längs der Katalysatorstrecke zu. Die sich einstellende Temperatur hing von dem erreichten Umsatz ab und nur indirekt über diesen von der Strömungsgeschwindigkeit. Der Übergang zu turbulenter Strömung brachte trotz Umsatzrückgang eine leichte Erhöhung der Wandtemperaturen. — Die Benutzung verschiedener Einlaufängen für die Entwicklung der Strömungsgeschwindigkeitsprofile führte zu keinem eindeutigen Befund.

Die Untersuchungen können praktische Hinweise geben für die Temperaturverteilung an Lagen von Platinnetzen, wie sie bei der Verbrennung von Ammoniak zu Stickstoffmonoxid sowie zur Herstellung von Blausäure nach *Andrussow* auftreten. Sie bieten ein übersichtliches Beispiel für die Anwendbarkeit der Analyse von Wärme- und Sauerstofftransport bei einer heterogenen chemischen Reaktion.

[GDCh-Ortsverband Nordbayern, am 13. Dezember 1968 in Erlangen] [VB 185]

## RUNDSCHAU

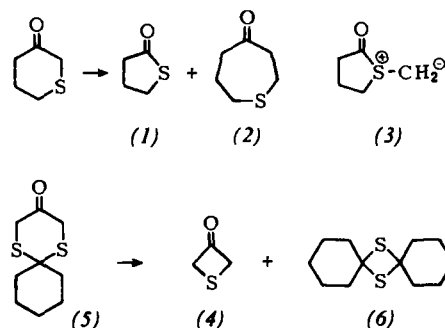
Die Gesetzmäßigkeiten des Elektronenaustritts aus Metallelektroden in Elektrolytlösungen bei Bestrahlung mit UV-Licht ( $\lambda = 365$  nm) untersuchten Y. V. Pleskov und Z. A. Rotenberg. In konzentrierten Elektrolytlösungen hängt der Photostrom I vom Elektrodenpotential  $\varphi$  in einem weiten Bereich nach

$$I = A (\varphi_0 - \varphi)^{5/2} \quad (1)$$

ab, wobei A eine Konstante bedeutet. Das Schwellenpotential  $\varphi_0$  beträgt unabhängig von der Art des Elektrodenmetalls (untersucht wurden Hg, Pb, Tl/Hg, In/Hg)  $-0,31 \pm 0,03$  V gegen die gesättigte Kalomelelektrode. Die Austrittsarbeit von Elektronen aus Quecksilber (beim Potential des Ladungsnullpunkts) in den Elektrolyten beträgt 3,26 eV. In verdünnten Elektrolytlösungen, in denen sich der Potentialabfall von der Elektrode zum Lösungsinnen über einen größeren Abstand erstreckt, erhält man eine zu Gl. (1) analoge Stromspannungskurve, wenn man  $\varphi$  durch  $\varphi - \psi_1$  ersetzt;  $\psi_1$  bedeutet dabei das Potential im Abstand eines Ionenradius von der Elektrodenoberfläche, das durch eine Modellrechnung zugänglich ist. Die Messung der Photoströme und die Auswertung nach Gl. (1) erlauben die Bestimmung des Ladungsnullpunktes von Metallen in Elektrolytlösungen. / J. electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 20, 1 (1969) / -Hz. [Rd 978]

Die Photochemie von Thiacycloalkan-3-onen untersuchten K. K. Maheshwari und G. A. Berchtold. Die Bestrahlung von Thiacyclohexan-3-on mit einer 450-Watt-Lampe in tert.-Butanol (19 Std.) gab bei 78 % Umsatz Thiacyclohexan-3-ol

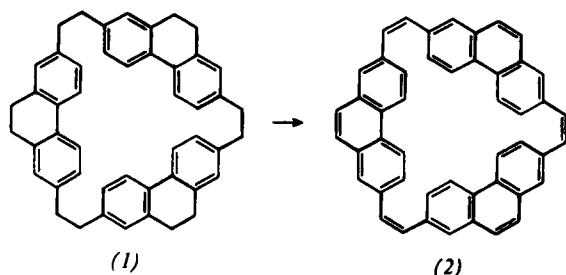
(16 %) und 4-Methylthio-buttersäure-tert.-butylester (14 %), während in 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluoräthan (Freon-113) (8 Std., 90–95 % Umsatz) Tetrahydrothiophen-2-on (1) und Thiacycloheptan-4-on (2) in je 6–8 % Ausbeute gebildet



wurden. Für die Einschlebung der  $\text{CH}_2$ -Gruppe bei der Bildung von (2) ist möglicherweise das Ylid (3) verantwortlich. Diese Ringverweiterung und -kontraktion wurden bei anderen Verbindungen dieser Art nicht beobachtet. Die Bestrahlung von 1,3-Dithiacyclohexan-5-on in Acetonitril lieferte Thietan-3-on (4) (21 %), und Verbindung (5) gab in Freon-113 (4) und (6). / Chem. Commun. 1969, 13 / -Ma. [Rd 972]

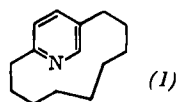
[2.2.2](2,7) Phenanthrenophan-trien (2) synthetisierten W. Jenny und R. Paioni aus dem Hexahydrophenanthrenophan (1) und N-Bromsuccinimid, die zu einem Hexabromderivat reagierten, das anschließend mit Zink debromiert wurde. Das

tieffgelbe (2), das in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außergewöhnlich schwer löslich ist und bis 500 °C nicht schmilzt, verfärbt sich oberhalb 300 °C rot. Seine Struktur wurde durch Massenspektrum [Molekülion bei  $m/e = 606$



(390 °C)] und NMR-Spektrum gesichert (in  $\text{AsCl}_3$ ). Im Massenspektrum tritt bei weiterem Erhitzen eine Spitze bei  $m/e = 600$  auf, die eine Dehydrierung zu [12]Coronaphthalen anzeigen könnte. / *Chimia* 23, 41 (1969) / -Kr. [Rd 982]

[*n*]-2,5-Pyridinophane synthetisierte H. Gerlach durch säurekatalysierten Ringschluß von Bis( $\beta$ -aminovinyl)diketonen zu [*n*]-2,5-Pyridinophan-n-onen und deren Reduktion nach Wolff-Kishner. Die neuen *ansa*-Verbindungen weisen, vor allem bei Brücken mit  $n < 12$ , im NMR-Spektrum eine starke Verschiebung der Signale der Methylenprotonen nach höherem Feld sowie gehinderte freie Drehbar-

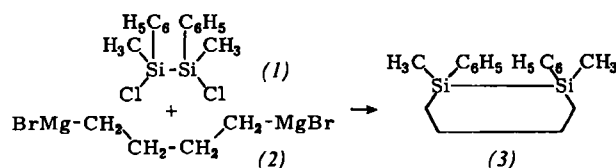


keit des Pyridinkerns auf, so daß diastereoisomere [*n*]-2,5-Pyridinophane isoliert werden konnten. [9]-2,5-Pyridinophan (1) wurde in die thermisch sehr stabilen Enantiomeren zerlegt. / *Chimia* 22, 493 (1968) / -Ma. [Rd 971]

**Reaktionen von *N,N*-Bis(trifluormethyl)hydroxylamin (1)** mit Schwefel- und Stickstoffhalogeniden in Gegenwart von CsF untersuchten J. A. Lott, D. P. Babb, K. E. Pullen und J. M. Shreeve. Dabei wurden neue, bei 20 °C stabile Verbindungen des Typs  $(\text{CF}_3)_2\text{NOX}$  isoliert und durch IR-, NMR- und Massenspektren charakterisiert.  $[(\text{CF}_3)_2\text{NO}]_2\text{SO}_2$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{NOSO}_2\text{F}$  entstehen aus (1) und  $\text{SO}_2\text{F}_2$  im Molverhältnis 2:1 bzw. 1:1,  $[(\text{CF}_3)_2\text{NO}]_2\text{SO}$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{NOS(O)F}$  aus (1) und  $\text{SOF}_2$  im Molverhältnis 7:3 bzw. 3:5,

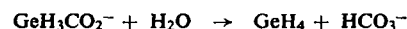
$[(\text{CF}_3)_2\text{NO}]_2\text{S}$  und  $[(\text{CF}_3)_2\text{NO}]_2\text{S}_2$  aus (1) und  $\text{SCl}_2$  bzw.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Instabiles  $(\text{CF}_3)_2\text{NONF}_2$  bildet sich bei der entsprechenden Umsetzung von (1) mit  $\text{NF}_2\text{Cl}$ . / *Inorg. Chem.* 7, 2593 (1968) / -Bl. [Rd 979]

**1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-1,2-disilacyclohexan** stellten K. Tamao, M. Ishikawa und M. Kumada aus (1) und dem Grignard-Reagens (2) dar (Ausbeute 75 %) und zerlegten es durch fraktionierende Destillation oder präparative Gaschromatographie in die Stereoisomeren. Ähnlich gelang auch die Synthese der analogen 1,2-Bis(*p*-chlorphenyl)-Verbindung, bei der das Isomere mit der kürzeren Retentionszeit und dem größeren Dipolmoment als *cis*-Form erkannt wurde.



*cis*- und *trans*-(3) lassen sich mit Perbenzoesäure stereospezifisch zu *cis*- bzw. *trans*-2,7-Dimethyl-2,7-diphenyl-1-oxa-2,7-disilacycloheptan oxidieren. – 1,2-Difluor-1,2-dimethyl-1,2-disilacyclohexan, das aus *cis-trans*-(3), *cis*-(3) oder *trans*-(3) in konzentrierter Schwefelsäure mit  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  entsteht, wird stets im *cis-trans*-Verhältnis 1 :  $\approx 1,9$  erhalten. Die *cis-trans*-Isomerisierung kann auch durch Zusatz von Äthanol zu Lösungen der Fluorverbindung in Hexan oder Benzol bewirkt werden; sie soll über eine Verbindung mit pentakoordiniertem Silicium verlaufen. / *Chem. Commun.* 1969, 73 / -Kr. [Rd 981]

**Kalium-2-germaacetat (1)** erhielten P. M. Kuznesof und W. L. Jolly bei der Umsetzung von Germalkalium mit Kohlendioxid in schmelzendem 1,2-Dimethoxyäthan als weiße, salzartige, in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur verhältnismäßig stabile Substanz. Aus den IR- und UV-Spektren von (1) sowie dem Verlauf seiner Hydrolyse (Wasser, 2 Tage bei 85 °C) gemäß



wird für das Anion eine acetatanaloge Struktur abgeleitet. Beim Ansäuern von wäßrigem (1) entsteht eine Lösung von 2-Germaessigsäure ( $\text{pK} = 3,5$ ), welche sich mit einer Halbwertszeit von ca. 30 min bei  $\text{pH} = 2$  zu CO sowie nicht stöchiometrischen Mengen von  $\text{GeH}_4$  und eines unlöslichen orangefarbenen, Ge- und H-haltigen Festkörpers zersetzt. / *Inorg. Chem.* 7, 2574 (1968) / -Bl. [Rd 980]

## LITERATUR

ABC Biologie. Herausgeb. von G. Dietrich und F. W. Stöcker. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt-Zürich. Ohne Jahresangabe. 920 S., 14 Farbtafeln, 18 Schwarz-Weiß-Tafeln. Kunststoffeinband, DM 49,80.

Auch wenn man nicht glaubt, daß die Biologie täglich „tiefer in das gesellschaftliche Leben“ eindringt (Vorwort), ist dieser Band – eine westdeutsche Lizenzausgabe des ostdeutschen Brockhaus-Verlags – ein willkommenes Buch. Es versucht, so etwas wie eine Synthese aus Biochemie, Physiologie, Botanik und Zoologie zu geben, und ist mit diesem Bestreben durchaus erfolgreich. Gerade dem Biochemiker ist das Gedankengut der Biologie, das aus Beobachtungen am ganzen Organismus abgeleitet wurde, nicht immer ohne weiteres durchsichtig, und ihm fehlt die knappe definierende Beschreibung der Begriffe. Sie wird in diesem Lexikon für etwa 6000 Stichworte gegeben. Zahlreiche Abbildungen im Text unterstützen das

Verständnis, und von besonderem Wert sind größere Artikel, die zu besonders „prominenten“ Stichworten zusammenfassende und vergleichende Erklärungen enthalten.

Die Information, die man erhält, ist im allgemeinen zuverlässig, spiegelt allerdings in Ausdrucksweise und Inhalt nicht immer den neuesten Stand des Gebietes wieder (z. B. Insulin). Gelegentlich unterlaufen Ungenauigkeiten (z. B.  $h \cdot \nu =$  Plancksches Wirkungsquantum), und bedauerlich ist die „eingedeutschte“ Schreibweise aller Termini, die das Nachschlagen unnötig erschwert. All das aber tut dem Wert dieses handlichen Buches keinen Abbruch. Gerade der Chemiker, der sich über die Bedeutung biologischer Begriffe unterrichten will, wird gut beraten sein, den Band in seiner privaten Bibliothek zu haben, denn die Texte sind stets so geschrieben, daß sie auch dem Nicht-Fachmann verständlich bleiben.

H. Grünwald [NB 775]