

den. Man erreicht auf diese Art eine Fraktionierung beim Zonenschmelzen eingefrorener, organischer Flüssigkeiten, worüber an anderer Stelle eingehender berichtet wird. Die Reinigung von Benzol bzw. die Anreicherung von Spuren Thiophen darin war auch dann noch sehr gut möglich, wenn die Wanderungsgeschwindigkeit des Substanzschiffchens doppelt so groß wie bei den beschriebenen Versuchen, nämlich 2 cm/h, gewählt wurde. Hier liegt vor allem der Ansatzpunkt für neue Versuche: die Ermittlung der optimalen Geschwindigkeit bei verschiedenen Lösungs-

mittelsystemen zu Zeitersparnis und u. U. zur Erhöhung des Trenneffektes der gelösten Substanzgemische auf Grund ihrer unterschiedlichen Verteilung zwischen fester und flüssiger Phase beim kontinuierlichen Umschmelzen im Eisbarren.

Herrn Prof. Dr. G. Hesse danken wir sehr für großzügige Förderung, der „Van't Hoff-Stiftung“ für die gewährte Unterstützung, mit der die Untersuchungen ausgeführt worden sind.

Eingegangen am 7. August 1957 [A 828]

Zuschriften

Die Kinetik des thermischen Zerfalls von Perchlorylfluorid

Von Dr. R. GATTI, Dr. J. E. SICRE
und Prof. Dr. H. J. SCHUMACHER

Facultad de Química y Farmacia, Universidad Nacional de la Plata

Der thermische Zerfall des Perchlorylfluorids FCIO_3 , aus Fluor und Kaliumchlorat hergestellt¹⁾, wurde bei 470–500 °C und bei 5–1000 Torr in Pyrexglas- und Quarzgefäßen eingehend untersucht.

Die Reaktion ist monomolekular und verläuft in Quarzgefäßen völlig homogen, während in Gefäßen aus Pyrexglas ein geringer heterogener Anteil vorhanden ist. Die Geschwindigkeitskonstante ist in diesem Druckbereich druckabhängig. k_∞ wurde durch Extrapolation aus der $1/k_p \rightarrow 1/p$ -Kurve gewonnen. Inerte Gase, wie SiF_4 , O_2 , Cl_2 , dem Reaktionsgemisch zugemischt, erhöhen die Geschwindigkeit, doch ist ihr aktivierender Einfluß erheblich geringer als der des Perchlorylfluorids selbst.

Die Aktivierungsenergie, aus den Temperaturkoeffizienten von k_∞ berechnet, beträgt $55,5 \pm 3$ kcal:

$$k_\infty = 4,2 \times 10^{12} \cdot 10^{-\frac{55500}{4,57 T}} \text{ sec}^{-1}$$

Die Anzahl der Freiheitsgrade, die zur Aktivierung beitragen, aus dem Halbwertsdruck bestimmt, ist 7, falls der Energieübertragungsfaktor (= Desaktivierungsfaktor) gleich 1 gesetzt wird. Rechnet man mit der maximalen Anzahl der Freiheitsgrade $f=9$, so erhält $\gamma = 1,6 \cdot 10^{-2}$.

Die kritische Zerfallsenergie, berechnet mit $f=7$, beträgt dann $64,6 \pm 3$ kcal. Die Bindungsfestigkeiten der F–Cl wie auch der Cl–O-Bindungen im FCIO_3 sind offenbar erheblich größer als im FCIO_2 und ClO_2 , wie auch aus den geringeren F–Cl- und Cl–O-Abständen von FCIO_3 ²⁾ hervorgeht.

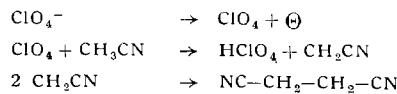
Eingegangen am 22. Juli 1957 [Z 503]

¹⁾ J. E. Sicre u. H. J. Schumacher, diese Ztschr. 69, 266 [1957].
²⁾ D. R. Lide u. D. E. Mann, J. chem. Physics 25, 1128 [1956].

Elektrolysen von Perchloraten in Acetonitril

Von Prof. Dr. HANS SCHMIDT und cand. chem. J. NOACK
I. Chemisches Institut der Humboldt-Universität Berlin

Bei der Elektrolyse von AgClO_4 in Acetonitril an Pt-Elektroden trat infolge Wasserstoff-Abscheidung ein Defizit der Ag-Abseitung auf. Die Erklärung liegt in der anodischen Bildung von Überchlorsäure gemäß



Bernsteinsäure-dinitril konnte durch Überführung in Pyrrol nachgewiesen werden. Die Bildung von HClO_4 wurde bewiesen durch 1. saure Reaktion der Elektrolytlösung nach Zusatz von Wasser; 2. Steigerung der kathodischen Silberabscheidung auf 100proz. Stromausbeute durch Zusatz von Pyridin und Diäthylamin; 3. Potentialmessungen in Abhängigkeit von der Elektrolysdauer; 4. Leitfähigkeitsmessungen; 5. Polarographie; 6. UV-Absorptionsmessungen.

Die Bildung von HClO_4 verläuft quantitativ, wie potentiometrische Titrationen mit Diäthylamin in CH_3CN und Perchloraat-Bestimmungen ergeben. Die Menge an HClO_4 läßt sich also aus dem Coulometerwert und der kathodischen Silber-Abscheidung berechnen. Die potentiometrisch gefundenen Werte entsprechen den berechneten Mengen an HClO_4 . Die Elektrolyse von AgClO_4 in

CH_3CN gestattet es, wasserfreie Lösungen von HClO_4 vorgegebene Gehalts, wie z. B. für potentiometrische Titrationen, herzustellen.

Während bei der Elektrolyse von AgClO_4 in Pyridin eine Ta-Anode unter Bildung eines Oxyd-Filmes sofort blockiert wird, wird in CH_3CN Tantal anodisch gelöst. Mit $\text{Ag}(\text{Pyr.})_2\text{ClO}_4$ als Elektrolyt konnte die Verbindung $\text{TaPyr.}\text{ClO}_4$ isoliert werden, die in CH_3CN schwer, in Pyridin dagegen löslich ist. Die Isolierung der pyridin-freien Verbindung war nicht möglich. Man erhält zwar eine Lösung mit dem Verhältnis $\text{Ta:ClO}_4^- = 1:1$, die jedoch nicht beständig ist. Aus der Isolierung des $\text{TaPyr.}\text{ClO}_4$ folgt, daß Tantal als Ta^+ anodisch in Lösung geht, und zwar mit einer Stromausbeute von $\sim 40\%$. Als Nebenreaktion wird auch hier HClO_4 gebildet, HClO_4 wurde wie beim Pt nachgewiesen und bestimmt. Mit Diäthylamin wird neutralisiert und $\text{TaClO}_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ gebildet. Die potentiometrische Titration erfaßt die Summe beider Reaktionen. Der Quotient der Differentialquotienten des linearen Anstiegs der Potentialkurven an Pt- und Ta-Elektroden in Abhängigkeit von der Elektrolysdauer ergibt einen mit den Stromausbeutestimmungen übereinstimmenden Wert für die HClO_4 -Bildung.

Wechselstromelektrolysen ergaben für das ClO_4 -Radikal eine Lebensdauer von unter $1/100$ sec. Es bleibt zu untersuchen, ob in anderen Lösungsmitteln eine längere Lebensdauer auftritt und ob unter Verwendung eines Frequenzgenerators genauere Angaben gemacht werden können.

Bei Verwendung von Ag- bzw. Cu-Anoden ergab sich eine 100-proz. Stromausbeute in bezug auf Anode und Kathode. Es tritt bei diesen Elektrolysen weder Cu^{2+} noch Ag^{2+} auf.

Die Untersuchung an Ta-Anoden mit weiteren Anionen sowie in anderen nichtwässrigen Lösungsmitteln und die Versuche mit Perchloraten unter Verwendung anderer Anodenmetalle wie V, Mo, W werden fortgesetzt.

Eingegangen am 24. Juli 1957 [Z 508]

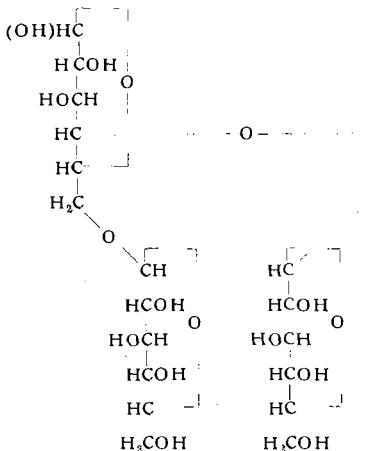
Synthese eines weiteren Trisaccharides mit verzweigter Kette: 6- β -D-Glucosido-maltose (4- α ,6- β -Bis-D-glucosido-D-glucose*)

Von Dr. ALMUTH KLEMER

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster/Westf.

Trisaccharide mit verzweigter Kette wurden bisher niemals als Abbauprodukte der sauren Hydrolyse verzweigtkettiger Polysaccharide isoliert. Kürzlich gelang erstmalig die chemische Synthese eines solchen Trisaccharid-Derivates¹⁾. Zur Synthese der 6- β -D-Glucosidomaltose (4- α ,6- β -Bis-D-glucosido-D-glucose) wird β -Benzyl-maltosid zum β -Benzyl-4',6'-benzal-maltosid (I) umgesetzt, $F_p: 113-115$ °C; $[\alpha]_D^{25} = +15,8$ ° (Pyridin; c = 1,2). Die Stellung des Benzal-Restes ergibt sich aus der Methylierung und anschließenden Hydrolyse. Es werden 2,3-Dimethyl-D-glucose und 2,3,6-Trimethyl-D-glucose erhalten. I gibt mit Tritylchlorid in Pyridin und nachfolgender Acetylierung β -Benzyl-2,3,2',3'-tetra-acetyl-6-trityl-4',6'-benzal-maltosid (II), $F_p: 204-205$ °C; $[\alpha]_D^{25} = +7,4$ ° (Chloroform; c = 2,5). Die Abspaltung des Trityl-Restes von II mit einer äquivalenten Menge an HBr in Äther führt zum β -Benzyl-2,3,2',3'-tetra-acetyl-4',6'-benzal-maltosid (III), $F_p: 221$ °C. III wird mit Acetobrom-D-glucose in Chloroform in Gegenwart von Silberoxyd, etwas Jod und wasserfreiem Calciumsulfat kondensiert. Das erhaltene Rohprodukt, bestehend aus dem Trisaccharid-Derivat, nicht umgesetztem III und Folgeprodukten der Acetobrom-D-glucose wird nach Zemplén versetzt und die Benzyl-Reste anschließend hydriert mit $\text{H}_2/\text{Pd-Mohr}^2$) in Tetrahydrofuran/Wasser ($p_{\text{H}} 6,8-7$) abgespalten. Nach der chromatographischen Trennung des Gemisches an einer Cellulosepulversäule mit

Butanol-Pyridin-Wasser (6:1:1) wird α -D-Glucosido-4',6'-benzal-maltose (IV) rein und kristallin erhalten, F_p : 175–177 °C; $[\alpha]_D^{25} = +70^\circ$ (Methanol/W. 2:1; $c = 0,8$). R_f -Wert: 0,31 (Whatman I, n-Butanol-Pyridin-Wasser 3:1:1, aufsteigend, entwickelt mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung). R_f -Wert der 4',6'-Benzal-maltose unter gleichen Bedingungen: 0,57. Der Benzal-Rest von IV lässt sich hydrierend mit H_2/Pd -Mohr in Methanol/Essigester bei p_H 4–5 abspalten. Hierbei wird das Trisaccharid jedoch schon in sehr geringem Umfange in Disaccharid und D-Glucose hydrolysiert. Präparativ-papierchromatographisch kann das Trisaccharid von seinen Spaltungprodukten getrennt und rein erhalten werden. Es ist jedoch bisher noch nicht kristallisiert. R_f -Wert der α -D-Glucosido-maltose unter obigen Bedingungen: 0,04; R_f -Wert von Maltose: 0,10.



Eingegangen am 5. August 1957 [Z 500]

*) Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr veröffentlicht wird. —¹⁾ A. Klemm, Chem. Ber. 89, 2583 [1956]; über enzymatische Synthesen s. R. W. Bailey, S. A. Barker, E. J. Bourne u. M. Stacey, Nature [London] 176, 1164 [1955]; S. A. Barker, E. J. Bourne, P. M. Grant u. M. Stacey, ebenda 178, 1221 [1956]. —²⁾ N. K. Richtmyer, J. Amer. chem. Soc. 56, 1633 [1934].

Röntgen-Emissionsspektralanalyse fester Stoffe

Von Dr. R. BOCK und Dr. M. HERRMANN

Analytisches Laboratorium der Farbwerke Hoechst A.G.

Bei der Emissionspektralanalyse bringt das Zumischen eines inneren Standards den Vorteil, daß Schwankungen der Anregung und Änderungen der Zusammensetzung der Probe sich auf Analysen- und Vergleichslinie gleichsinnig auswirken, so daß eine Verringerung der Analysenfehler eintritt.

Ein Versuch, die Zumschungsmethode auf die Röntgenspektralanalyse fester, pulverförmiger Stoffe anzuwenden, gab erst nach dem Emulgieren der Pulvergemische in einer flüssigen Phase brauchbare Ergebnisse.

2,00 g der zu analysierenden festen Substanz (verwendet wurde ein Pflanzenschutzmittel mit ca. 2% Hg) wurden mit 23,0 g Paraffinum liquidum DAB 6, 7,00 g Emulgator STS¹⁾ und 50,0 mg Bi (als Nitrat in 10,0 ml H_2O gelöst) in ein 150 ml-Becherglas gefüllt. Dann emulgierte man das Gemisch durch Auf- und Niederstoßen einer runden Polyäthylen-Siebplatte mit aufgeschweißtem Stiel, deren Durchmesser dem des Becherglases angepaßt war. Zugabe von einigen mg eines öllöslichen Farbstoffes (Sudanrot), ließ erkennen, wann das Gemisch homogen war (nach ca. 2–3 min); längeres Emulgieren bewirkte trotz gelegentlich auftretender Einschlüsse von Luft keine vergrößerten Fehler, da die Bi- und die Hg-Linie gleich stark beeinflußt wurden. Bei dem angegebenen Wassergehalt waren die Emulsionen gerade noch frei fließend.

	$\frac{t_{Bi}}{t_{Hg}}$	% Hg		$\frac{t_{Bi}}{t_{Hg}}$	% Hg
lose Schüttg.	0,628	2,12	Emulsionen	0,641	2,20
	0,612	2,02		0,643	2,21
	0,622	2,08		0,649	2,24
	0,617	2,05		0,641	2,20
	0,627	2,12		0,645	2,22
Preßlinge	0,637	2,18			
	0,720	2,65			
	0,746	2,83			
	0,547	1,64			
	0,622	2,08			

Tabelle 1

Reproduzierbarkeit der röntgenanalytischen Hg-Bestimmung in Pulvern bei verschiedener Vorbereitung der Proben

Die fertige Emulsion wurde in den Präparatenhalter des Gerätes gefüllt (Norelco-Gerät der Fa. Philips) und mit 30 kV und 10 mA angeregt. Wegen der Wolfram-Linien der Röhre wurde die Hg-L β_1 -Linie ($2\Theta = 30,19^\circ$, LiF-Kristall) mit der Bi-L α_1 -Linie ($2\Theta = 32,97^\circ$, LiF-Kristall) verglichen. Zum Ausschalten der statistischen Fehler zählte man bei jeder Wellenlänge 5×25600 Impulse und bildete das Verhältnis der Zählzeiten. Auf einer in gleicher Weise mit verschiedenen Quecksilber-Gehalten (bei konstantem Bi-Zusatz) hergestellten Eichkurve wurde der Hg-Gehalt des Präparates abgelesen.

Tabelle 1 zeigt die Verhältnisse der Zählzeiten $\frac{t_{Bi}}{t_{Hg}}$ a) für einfaches Einschütten von Pulvermischungen (ca. 15 min auf einer Mörsermühle gemischt), b) für Tablettentreiblinge (bei $10-12 t/cm^2$ gepreßt), c) für Emulsionen nach obiger Vorschrift.

Stets wurde die gleiche Ausgangsstoffsubstanz verwendet und jede der drei Methoden mit 5 getrennt angesetzten Proben wiederholt. Die Reproduzierbarkeit war bei den Emulsionen eindeutig am besten.

Wir danken Herrn Sever Nusret für Hilfe bei einem Teil der Versuche.

Eingegangen am 27. August 1957 [Z 506]

1) Nichtionogenes Äthylenoxyd-Kondensationsprodukt der Farbwerke Hoechst AG.

Metall-cyclopentadienyle des Indiums^{*)}

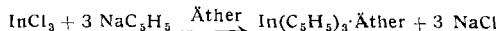
Von Doz. Dr. E. O. FISCHER
und Dipl.-Chem. H. P. HOFMANN

Anorganisch-chemisches Laboratorium der T. H. München

0,6 g (0,025 Mol) metallisches Na wurden unter N_2 mit 2,5 ml (0,031 Mol) C_5H_6 in 100 ml absol. Diäthyläther in einem 250 ml Dreihalskolben unter Rühren und H_2 -Entwicklung in der Wärme am Rückflußkühler in 4–6 h zu NaC_5H_5 umgesetzt. Nach Zugabe von 1,7 g (0,0077 Mol) festem $InCl_3$ wurde unter Luftabschluß 3–4 h weiter erhitzt und anschließend im Vakuum das Solvens erschöpfend abgezogen. Aus dem verbliebenen trockenen Rückstand ließen sich bei einer Hochvakuumsublimation durch langsame Temperatursteigerung bis auf 150 °C 0,9 g (65 % d.Th.) blaßgelbliches Indium(I)-cyclopentadienyl, $In(C_5H_5)_3$, in charakteristischen Kristallbüscheln mit bis zu 2 cm langen Nadeln erhalten. Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethylglykoläther sind gleichfalls als Lösungsmittel verwendbar. $In(C_5H_5)_3$ (179,8) ber.: In 63,81%; C 33,39%; H 2,80%; gef.: In 63,44%; C 33,35%; H 2,86%.

Die bei der unter teilweiser Zersetzung verlaufenden Resublimation bereits bei 50 °C leicht flüchtige, gegen Oxydationseinflüsse selbst in Spuren unter Abscheidung eines Metallspiegels extrem empfindliche Verbindung ist unter N_2 in Benzol einigermaßen, in Petroläther und Äther kaum noch löslich. Gegenüber H_2O ist sie indifferent, setzt man jedoch etwas verd. H_2SO_4 zu, so reagiert sie sofort unter Aufschäumen. Es läßt sich bei $In(C_5H_5)_3$ kein Fp beobachten, ab 110 °C tritt langsam Zersetzung unter Dunkelfärbung ein (an Luft in wenigen Minuten unter prächtig irisierendem Farbenspiel). Die magnetische Untersuchung ergab entsprechend molaren Suszeptibilitäten von $\chi_{Mol}^{290K} = -61 \cdot 10^{-6}$ cm^3/Mol bzw. $\chi_{Mol}^{77K} = -80 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/Mol$ den zu erwartenden Diamagnetismus¹⁾. Die Kristalle zeigen schwache Lichtempfindlichkeit bei direkter Sonnenbestrahlung.

Die Entstehung der Verbindung ist gemäß:



und nachfolgenden thermischen Zerfall des Ätherats zu erklären. Das dabei auch in sehr geringer Menge auftretende, bisher gleichfalls unbekannte, wesentlich schwerer flüchtige Indium-tricyclopentadienyl, $In(C_5H_5)_3$, ließ sich durch besonders rasches Erhitzen des Reaktionsrückstandes bis auf 155–165 °C durch Sublimation in etwa 0,2 % Ausbeute in Form goldgelber Kristalle abfangen. Diese zeigen bei der Resublimation bei 160 °C hauptsächlich den zu erwartenden Zerfall in $In(C_5H_5)_3$. $In(C_5H_5)_3$ (310,0) ber.: In 37,02%; C 58,11%; H 4,88%; gef.: In 36,50%; C 56,49%; H 4,99%.

Das bevorzugte Auftreten des $In(C_5H_5)_3$, welches die erste metallorganische Verbindung des In(I) darstellt, erklären wir uns wie bei TiC_5H_5 ²⁾, welches, als Metallorganyl betrachtet, gleichfalls Oxydationszahlanomalie aufweist, durch die komplexe π -Elektronenbindung des C_5H_5 -Restes. Wir nehmen wie auch bei diesem wiederum eine Kegel- bzw. sandwich-Struktur der Moleköl an. Das zentral sitzende In^{+1} erreicht nach unserer Vorstellung durch drei koordinative π -Elektronenkovalenzen des aromatisierten