

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-

mitteisystemen zur 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  $\text{FClO}_3$ , aus Fluor und Kaliumchlorat hergestellt<sup>1)</sup>, 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.  $k_\infty$  wurde durch Extrapolation aus der  $1/k_p \rightarrow 1/p$ -Kurve gewonnen. Inerte Gase, wie  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , dem Reaktionsgemisch zugemischt, erhöhen die Geschwindigkeit, doch ist ihr aktivierender Einfluß erheblich geringer als der des Perchlorylfluorids selbst.

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

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

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 Bindungsstärken der F–Cl wie auch der Cl–O-Bindungen im  $\text{FClO}_3$  sind offenbar erheblich größer als im  $\text{FClO}_2$  und  $\text{ClO}_2$ , wie auch aus den geringeren F–Cl- und Cl–O-Abständen von  $\text{FClO}_3$ <sup>2)</sup> hervorgeht.

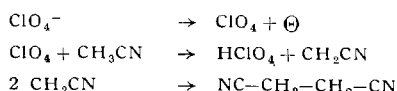
Eingegangen am 22. Juli 1957 [Z 503]

<sup>1)</sup> J. E. Sicre u. H. J. Schumacher, diese Ztschr. 69, 266 [1957]. –  
<sup>2)</sup> 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  $\text{AgClO}_4$  in Acetonitril an Pt-Elektroden trat infolge Wasserstoff-Abscheidung ein Defizit der Ag-Abscheidung auf. Die Erklärung liegt in der anodischen Bildung von Überchlorsäure gemäß



Bernsteinsäure-dinitril konnte durch Überführung in Pyrrol nachgewiesen werden. Die Bildung von  $\text{HClO}_4$  wurde bewiesen durch 1. saure Reaktion der Elektrolytlösung nach Zusatz von Wasser; 2. Steigerung der kathodischen Silberabscheidung auf 100% Stromausbeute durch Zusatz von Pyridin und Diäthylamin; 3. Potentialmessungen in Abhängigkeit von der Elektrolysendauer; 4. Leitfähigkeitsmessungen; 5. Polarographie; 6. UV-Absorptionsmessungen.

Die Bildung von  $\text{HClO}_4$  verläuft quantitativ, wie potentiometrische Titrations mit Diäthylamin in  $\text{CH}_3\text{CN}$  und Perchlorat-Bestimmungen ergeben. Die Menge an  $\text{HClO}_4$  läßt sich also aus dem Coulometerwert und der kathodischen Silber-Abscheidung berechnen. Die potentiometrisch gefundenen Werte entsprechen der berechneten Menge an  $\text{HClO}_4$ . Die Elektrolyse von  $\text{AgClO}_4$  in

$\text{CH}_3\text{CN}$  gestattet es, wasserfreie Lösungen von  $\text{HClO}_4$  vorgegebenen Gehalts, wie z. B. für potentiometrische Titrations, herzustellen.

Während bei der Elektrolyse von  $\text{AgClO}_4$  in Pyridin eine Ta-Anode unter Bildung eines Oxyd-Filmes sofort blockiert wird, wird in  $\text{CH}_3\text{CN}$  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  $\text{CH}_3\text{CN}$  schwer, in Pyridin dagegen löslich ist. Die Isolierung der pyridin-freien Verbindung war nicht möglich. Man erhält zwar eine Lösung mit dem Verhältnis  $\text{Ta}:\text{ClO}_4^- = 1:1$ , die jedoch nicht beständig ist. Aus der Isolierung des  $\text{TaPyr.}(\text{ClO}_4)$  folgt, daß Tantal als  $\text{Ta}^+$  anodisch in Lösung geht, und zwar mit einer Stromausbeute von  $\sim 40\%$ . Als Nebenreaktion wird auch hier  $\text{HClO}_4$  gebildet,  $\text{HClO}_4$  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 Elektrolysendauer ergibt einen mit den Stromausbeutebestimmungen übereinstimmenden Wert für die  $\text{HClO}_4$ -Bildung.

Wechselstromelektrolysen ergaben für das  $\text{ClO}_4$ -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% Stromausbeute in bezug auf Anode und Kathode. Es tritt bei diesen Elektrolysen weder  $\text{Cu}^{2+}$  noch  $\text{Ag}^{2+}$  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]

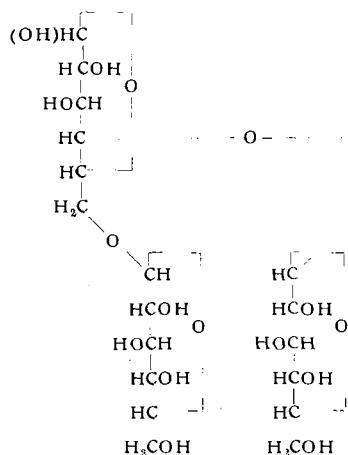
### Synthese eines weiteren Trisaccharides mit verzweigter Kette: 6-β-D-Glucosido-maltose (4-α,6-β-Bis-D-glucosido-D-glucose\*)

Von Dr. ALMUTH KLEMER

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster/Westf.

Trisaccharide mit verzweigter Kette wurden bisher niemals als Abbauprodukte der sauren Hydrolyse verzweigt-kettiger Polysaccharide isoliert. Kürzlich gelang erstmalig die chemische Synthese eines solchen Trisaccharid-Derivates<sup>1)</sup>. 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, Fp: 113–115 °C;  $[\alpha]_D^{25} = +15,8^\circ$  (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'-tetraacetyl-6-trityl-4'.6'-benzal-maltosid (II), Fp: 204–205 °C;  $[\alpha]_D^{25} = +7,4^\circ$  (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), Fp: 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 verseift und die Benzyl-Reste anschließend hydrierend mit  $\text{H}_2/\text{Pd-Mohr}$ <sup>2)</sup> in Tetrahydrofuran/Wasser ( $p_H$  6,8–7) abgespalten. Nach der chromatographischen Trennung des Gemisches an einer Cellulosepulversäule mit

Butanol-Pyridin-Wasser (6:1:1) wird 6- $\beta$ -D-Glucosido-4',6'-benzal-maltose (IV) rein und kristallin erhalten, Fp: 175–177 °C;  $[\alpha]_D^{25} = +70^\circ$  (Methanol/W. 2:1; c = 0,8) R<sub>F</sub>-Wert: 0,31 (Whatman I, n-Butanol-Pyridin-Wasser 3:1:1, aufsteigend, entwickelt mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung). R<sub>F</sub>-Wert der 4',6'-Benzal-maltose unter gleichen Bedingungen: 0,57. Der Benzal-Rest von IV läßt sich hydrierend mit H<sub>2</sub>/Pd-Mohr in Methanol/Essigester bei p<sub>H</sub> 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 Spaltungsprodukten getrennt und rein erhalten werden. Es ist jedoch bisher noch nicht kristallisiert. R<sub>F</sub>-Wert der 6- $\beta$ -D-Glucosido-maltose unter obigen Bedingungen: 0,04; R<sub>F</sub>-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. Baily, 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 Emissionsspektralanalyse 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 Zumischungsmethode 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 STS<sup>1)</sup> und 50,0 mg Bi (als Nitrat in 10,0 ml H<sub>2</sub>O 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 gleichstark 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 (Noreleo-Gerät der Fa. Philips) und mit 30 kV und 10 mA angeregt. Wegen der Wolfram-Linien der Röhre wurde die Hg-L $\beta_1$ -Linie (2  $\Theta$  = 30,19°, LiF-Kristall) mit der Bi-L $\alpha_1$ -Linie (2  $\Theta$  = 32,97°, 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 Tablettenpreßlinge (bei 10–12 t/cm<sup>2</sup> gepreßt), c) für Emulsionen nach obiger Vorschrift.

Stets wurde die gleiche Ausgangssubstanz 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\*)

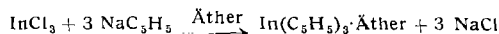
Von Doz. Dr. E. O. FISCHER  
und Dipl.-Chem. H. P. HOFMANN

Anorganisch-chemisches Laboratorium der T. H. München

0,6 g (0,025 Mol) metallisches Na wurden unter N<sub>2</sub> mit 2,5 ml (0,031 Mol) C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> in 100 ml absol. Diäthyläther in einem 250 ml Dreihalskolben unter Rühren und H<sub>2</sub>-Entwicklung in der Wärme am Rückflußkühler in 4–6 h zu NaC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> umgesetzt. Nach Zugabe von 1,7 g (0,0077 Mol) festem InCl<sub>3</sub> 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, InC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, in charakteristischen Kristallbüscheln mit bis zu 2 cm langen Nadeln erhalten. Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethylglykoläther sind gleichfalls als Lösungsmittel verwendbar. InC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (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 Metallsiegels extrem empfindliche Verbindung ist unter N<sub>2</sub> in Benzol einigermaßen, in Petroläther und Äther kaum noch löslich. Gegenüber H<sub>2</sub>O ist sie indifferent, setzt man jedoch etwas verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu, so reagiert sie sofort unter Aufschäumen. Es läßt sich bei InC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> 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  $\chi_{\text{Mol}}^{290^\circ\text{K}} = -61 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/Mol bzw.  $\chi_{\text{Mol}}^{77^\circ\text{K}} = -80 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/Mol den zu erwartenden Diamagnetismus<sup>1)</sup>. 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<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, 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 InC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, In(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (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 InC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, welches die erste metallorganische Verbindung des In(I) darstellt, erklären wir uns wie bei TiC<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>2)</sup>, welches, als Metallorganyl betrachtet, gleichfalls Oxydationszahlanomale aufweist, durch die komplexe  $\pi$ -Elektronenbindung des C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Restes. Wir nehmen wie auch bei diesem wiederum eine Kegel- bzw. sandwich-Struktur der Molekel an. Das zentrisch sitzende In<sup>+</sup> erreicht nach unserer Vorstellung durch drei koordinative  $\pi$ -Elektronenkovalezenzen des aromatisierten