

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-

mitteissystemen 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 FClO_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:

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

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 FClO_3 sind offenbar erheblich größer als im FClO_2 und ClO_2 , wie auch aus den geringeren F–Cl- und Cl–O-Abständen von FClO_3 ²⁾ hervorgeht.

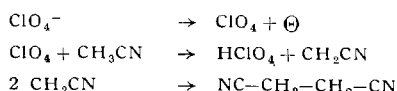
Eingegangen am 22. Juli 1957 [Z 503]

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

CH_3CN gestattet es, wasserfreie Lösungen von HClO_4 vorgegebenen Gehalts, wie z. B. für potentiometrische Titrations, 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 $\text{Ta}:\text{ClO}_4^- = 1:1$, 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 Elektrolysendauer ergibt einen mit den Stromausbeutebestimmungen 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% 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 verzweigt-kettiger 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, 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 $\text{H}_2/\text{Pd-Mohr}$ ²⁾ in Tetrahydrofuran/Wasser (p_H 6,8–7) abgespalten. Nach der chromatographischen Trennung des Gemisches an einer Cellulosepulversäule mit