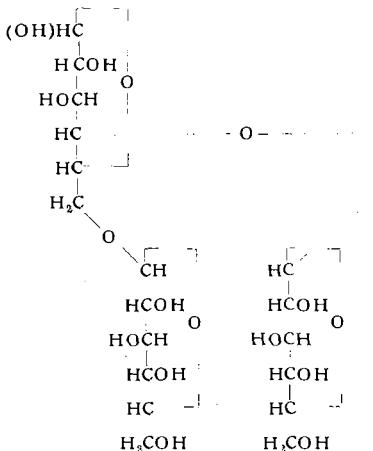


Butanol-Pyridin-Wasser (6:1:1) wird  $\alpha$ -D-Glucosido-4',6'-benzal-maltose (IV) rein und kristallin erhalten,  $F_p$ : 175–177 °C;  $[\alpha]_D^{25} = +70^\circ$  (Methanol/W. 2:1;  $c = 0,8$ ).  $R_f$ -Wert: 0,31 (Whatman I, n-Butanol-Pyridin-Wasser 3:1:1, aufsteigend, entwickelt mit ammoniakalischer 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  $\alpha$ -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. —<sup>1)</sup> A. Klemer, 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]. —<sup>2)</sup> 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 STS<sup>1)</sup> 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 $\beta_1$ -Linie ( $2\Theta = 30,19^\circ$ , LiF-Kristall) mit der Bi-L $\alpha_1$ -Linie ( $2\Theta = 32,97^\circ$ , LiF-Kristall) verglichen. Zum Ausschalten der statistischen Fehler zählte man bei jeder Wellenlänge  $5 \times 25600$  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<sup>\*)</sup>

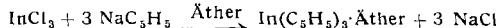
Von Doz. Dr. E. O. FISCHER  
und Dipl.-Chem. H. P. HOFMANN

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  $NaC_5H_6$  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, Dimethylglykolaether 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 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,  $In(C_5H_5)_3$ , 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  $\pi$ -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  $\pi$ -Elektronenkovalenzen des aromatisierten