

Graphit-Elektroden für die Zonenelektrophorese

Von Dr. B. PALETTA

Institut für medizinische Chemie und Pregl-Labor der Universität Gruz

Bei elektrophoretischen Arbeiten muß man den Meßraum von unerwünschten Elektrolyseprodukten durch Zwischenschaltung verschiedenartigster Labyrinthsysteme abschirmen.

Es wurde versucht, die starke Adsorptionsfähigkeit des Graphit-Pulvers zum Unschädlichmachen der Elektrodenverunreinigungen auszuwerten (Abb. 1): Graphit-Pulver wird in ein Plexiglas-Kästchen (1) gefüllt, welches nach einer Seite zu einer mit Cellophan-Haut (2) überzogene Öffnung besitzt. Ein kompakter Block (3) — ebenfalls aus Plexiglas — mit einem eingesetzten Platinstift (4) bildet eine Brücke zwischen dem Graphit-Pulver (5) und den

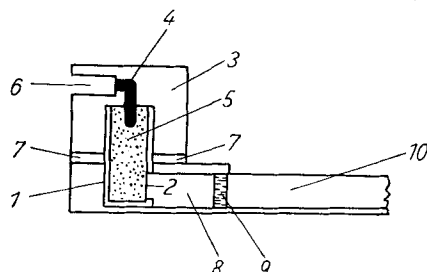


Abb. 1. Querschnitt der Graphitelektrode

stromführenden Drähten. Das Kästchen wird nun in die Ausfräsung des Plexiblockes so eingeführt, daß der aus dem Block herausragende Platinstift von oben in das Pulver hineinsticht. Am anderen Ende des Stiftes kann der Strom angeschlossen werden (6). Das Kästchen taucht bis zum oberen Rand der Öffnung in den Puffer ein, so daß Elektrolyseprodukte im Augenblick ihres Entstehens vom Pulver abgefangen werden. Infolge der Wirkung des Graphit-Pulvers genügt es, nur eine schmale Pufferzone zwischen Elektrode und Meßregion einzuschalten. Eine sehr genaue Konstanthaltung von pH, Leitfähigkeit und Temperatur erfordert es, die Pufferlösung tropfenweise strömen zu lassen, wofür die einfachsten Systeme ausreichen. Das Graphit-Pulver kann mehrmals verwendet und nach Verbrauch bequem nachgefüllt werden. In Abb. 1 bedeuten weiterhin: (7) Dichtungskörper, (8) Pufferzone, (9) Diaphragma mit Cellophanmembran und (10) Trägerschicht.

Da die Öffnung des Elektrodenkästchens auf den Trägerquerschnitt zugeschnitten und ihr Abstand zur Trägerschicht auf ein Minimum reduziert ist, wirken die Kraftlinien in gleichmäßiger Dichte unmittelbar auf den Meßraum ein, so daß ein homogenes elektrisches Feld hohen Wirkungsgrades gewährleistet wird.

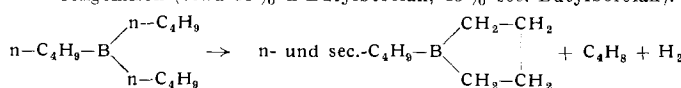
Eingegangen am 11. Januar 1960 [Z 872]

Synthese von Alkandiolen aus Monoolefinen über Bor-Heterocyklen

Von Dr. R. KÖSTER und Dipl.-Chem. G. ROTERMUND
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

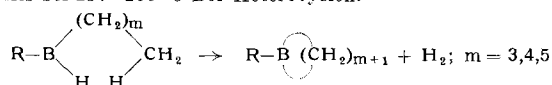
Es ist uns gelungen, ringförmige Bortrialkyle¹⁾, $R-B(CH_2)_n$ ($n = 4, 5, 6$) auch durch Dehydrierung aus Bortrialkylen oder Alkyldiboranen herzustellen.

Bortri-n-butyl gibt bei 300 °C neben Buten (bes. Buten-(2)) und H_2 bis 90 % Butyl-borocyclopentane $C_4H_9BC_4H_9$ ($Kp_{14} = 54-57$ °C). Es ist ein gaschromatographisch trennbares²⁾ Isomerenmisch (etwa 85 % n-Butylborolan, 15 % sec.-Butylborolan).

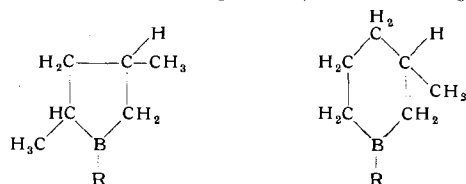


Durch Oxydation und Hydrolyse (alkal. H_2O_2) gewinnt man leicht n-Butanol-(1), Butanol-(2) und Butandiol-(1,4). — Die Pyrolyse von Bortrialkylen³⁾ führt nach unseren Erfahrungen stets zu Bor-Heterocyklen, wenn mindestens ein Alkylrest wenigstens 4 C-Atome in unverzweigter Kette enthält (Ausb. > 80 %).

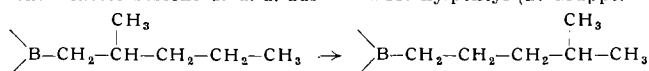
Alkyldiborane $B_2H_{6-n}R_n$ ($n = 1$ bis 4) geben unter H_2 -Verlust bereits bei 150–200 °C Bor-Heterocyklen.



Man isoliert Isomerenmische. Die Ringgliederzahl (Fünf-, Sechs- und Siebenringe) sowie die Verknüpfungsstelle der Seitenketten R am Bor sind infolge Isomerisierungen, die während der Dehydrierung auftreten, verschieden. So gibt Bortri-(2-methylpentyl-(1))⁴⁾ vier Isomere $C_6H_{13}BC_6H_{12}$ ($Kp_{18} = 98-102$ °C): Neben etwa 80 % Isohexyl-borocyclohexanen (zwei Verbindungen) etwa 20 % Isohexyl-borocyclopentane (zwei Verbindungen):

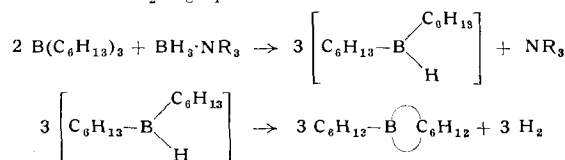


Infolge Wanderung des Bor-Atoms an das andere Ende der Kohlenstoffkette besteht R u. a. aus der 4-Methylpentyl-(1)-Gruppe.



Oxydation und Hydrolyse geben daher neben 2-Methylpentandiol-(1,4) und 2-Methylpentandiol-(1,5) nicht nur 2-Methylpentanol-(1) sondern auch 4-Methylpentanol-(1).

Die Synthese von Bor-Heterocyklen gelingt auch mit N-Trialkylborazanen. Aus 1 Mol N-Triäthylborazan und 2 Mol Bortri-(2-methylpentyl-(1)) wird wie aus dem Alkyldiboran (C_6H_{13})₂B₂H₂ bei etwa 200 °C H_2 abgespalten.



Dehydrierung des Bortri-n-hexyls liefert neben Fünf- und Sechsringen auch den siebengliedrigen Bor-Heterocyclus. Oxydation und Hydrolyse führen daher zu Hexandiol-(1,4), Hexandiol-(1,5) und Hexandiol-(1,6) und den drei n-Hexanolen (überwiegend n-Hexanol-(1)). Die isomeren Bor-Heterocyklen können durch Erhitzen ineinander umgewandelt werden, wobei sich im allgem. Sechsringe aus Fünf- und Siebenringen bilden.

Die Reaktionen eröffnen u. a. präparative Möglichkeiten zur Synthese von Alkandiolen aus Monoolefinen.

Eingegangen am 18. Januar 1960 [Z 874]

¹⁾ R. Köster, Angew. Chem. 71, 520 [1959]. — ²⁾ G. Schomburg, R. Köster u. D. Henneberg, Z. analyt. Chem. 170, 285 [1959]. — ³⁾ P. F. Winternitz u. A. A. Carotti, 135. ACS-Meeting, Boston 1959 (Abstr. of Papers S. 19-M); vgl. Angew. Chem. 71, 469 [1959]. — ⁴⁾ R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 678, 31 [1958]; Angew. Chem. 68, 383 [1956].

Silbersulfidbromid und Silbersulfidjodid

Von Prof. Dr.-Ing. B. REUTER und Dipl.-Ing. K. HARDEL
Anorganisch-Chemisches Institut der T. U. Berlin-Charlottenburg

$Ag_2S-AgBr$ bzw. Ag_2S-AgJ -Gemische geben bei 200 bis 300 °C im Vakuum nach mehreren 100 h schwarzes Ag_3SBr und Ag_3SJ . Oberhalb 430 °C zersetzt sich Ag_3SBr langsam in Ag_2S und $AgBr$; Ag_3SJ ist auch bei höheren Temperaturen beständig. Beide Verbindungen werden durch Licht oder Wasser allmählich in die Komponenten zerlegt. Komplexbildende Agentien wie Thiosulfat, Rhodanid und Cyanid lösen das Silberhalogenid verhältnismäßig rasch heraus.

Ag_3SBr kristallisiert in einem kubisch-primitiven Gitter mit $a = 4,81 \pm 0,01$ Å. Aus der pyknometrischen Dichte (6,5 g/cm³) ergibt sich, daß die Elementarzelle $Z = 1$ Formeleinheit Ag_3SBr enthält. Die Intensitäten von Guinier-Aufnahmen stehen in befriedigender Übereinstimmung mit einer Anordnung, die sich aus dem Perowskit-Typ durch Vertauschung von Kationen- und Anionenplätzen („Antiperowskit“-Typ) und durch Verschiebung der Silber-Ionen aus den Flächenmittelpunkten in Richtung einer Kante ableiten läßt. Daraus ergibt sich in der Raumgruppe O_h-Pm3m folgende Atomanordnung: ein Br in 1(a): 000; ein S in 1(b): $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$; drei Ag statistisch verteilt auf 12(h): $0 \times \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \times, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \times, \frac{1}{2} 0 \times, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \times 0, \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ mit $x = 0,385$. In der idealen Antiperowskit-Struktur würden die drei Ag die Punktlage 3(c): $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ besetzen. Die Atomabstände betragen: $Ag-S = 2,46$ Å, $Ag-Br = 3,03$ Å.