

### 48. Henry Albers, Martin Deutsch, Walter Krastinat und Horst von Osten: Über flüchtige organische Uranverbindungen

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der ehemaligen Technischen Hochschule Danzig]

(Eingegangen am 17. Dezember 1951)

Zur Prüfung der Flüchtigkeits- und Löslichkeits-Eigenschaften organischer Uran(IV)-Verbindungen werden Alkoholate, 1,3-Diketon-Komplexe und komplexe Alkoxyverbindungen dargestellt. Das Uran(IV)-aluminiumisopropylat zeichnet sich durch eine relativ hohe Flüchtigkeit und Beständigkeit aus.

Im Zusammenhang mit den früher in Deutschland durchgeführten Untersuchungen zur Anreicherung des Uranisotops 235 war es für einige Trennverfahren<sup>1,2,3</sup> von Interesse, das Verhalten von solchen organischen Uran(IV)-Verbindungen kennenzulernen, denen eine genügende Flüchtigkeit bzw. eine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln eigen ist.

Die grundsätzliche Überlegung zur Erzielung beider Eigenschaften ist nach den Gedankengängen W. Kossels die gleiche: eine möglichst vollständige Umhüllung des Metall-Zentralatoms durch Liganden, deren Bindungsart sich der homöopolaren Atombindung möglichst nähert, so daß der Aufbau der für die organische Chemie typischen Molekülgitter gewährleistet werde. Einem Idealfall für die Trennungen hätte es entsprochen, zur Synthese solcher Verbindungen nur isotopenfreie Elemente zu verwenden, so daß der beabsichtigte Trennungseffekt sich ausschließlich auf die Uran-Isotopen auswirken würde. Allein das Bild der Isotopenverteilung der für den Aufbau organischer Verbindungen in Betracht kommenden Elemente lehrt, daß bei solchen Synthesen stets als einschränkendes Prinzip die Mitverwendung isotopenarmer Elemente in Kauf genommen werden muß.

Die Herstellung echter metallorganischer Verbindungen des Urans, also von Verbindungen mit Uran-Kohlenstoff-Bindungen, erschien wegen der Instabilität der metallorganischen Verbindungen im Bereich der 6. Nebengruppe des periodischen Systems wenig aussichtsreich. Näher lag der Gedanke zur Herstellung eines Urancarbonyls, nachdem in den entsprechenden Carbonylen  $\text{Me}(\text{CO})_6$  des Chroms, des Molybdäns und des Wolframs beständige und sublimierbare, in Äther lösliche Verbindungen bekannt waren<sup>4</sup>). Versuche, durch Grignard-Umsetzungen zu Carbonylen des Urans in analoger Weise wie zu denen der obigen Elemente zu gelangen, hatten indes keinen Erfolg. Bessere Möglichkeiten bot die Einfügung des Uranatoms in ein organisches Molekül über eine Sauerstoffbrücke.

<sup>1</sup>) K. Clusius u. G. Dickel, *Ztschr. physik. Chem.* [B] **44**, 397 [1939].

<sup>2</sup>) Vergl. K. Clusius u. E. Bocker, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.* **251**, 92 [1943], *Ztschr. physik. Chem.* [A] **193**, 64 [1943].

<sup>3</sup>) Vergl. K. Beyerle, W. Groth, P. Harteck u. H. Jensen, *Angew. Chem.* **62** [1950], Beiheft 59. <sup>4</sup>) A. Job, *Bull. Soc. chim. France* [4] **41**, 1041 [1927].

## Uran- und -Uranyl-alkoholate

Die Metallalkoholate können bei genügender Abschirmung des Zentralatoms durch die Liganden Flüchtigkeit sowie Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln erlangen. Vom Uran könnte man drei Reihen von Alkoholaten – die auf Grund der sauren Natur der Uranoxyde auch als Ester entsprechender Säuren aufgefaßt werden können – ableiten, nämlich die Typen  $U^{IV}(OR)_4$ ,  $U^{VI}(OR)_6$  und der Typ der Uranyl-Reihe  $UO_2(OR)_2$ , der Uransäure-dialkylester. Es war vorauszusehen, daß die Uran(IV)-Reihe sehr leicht zu Uranylverbindungen oxydiert werden würde<sup>5)</sup>, und daß die wahrscheinlich beständigen Uranylverbindungen noch keine zureichende Abschirmung des Zentralatoms zur Erzielung einer Flüchtigkeit besitzen würden.

Unsere Untersuchungen bestätigen die Voraussagen: das unter strengstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß aus Uran(IV)-chlorid und Natriumalkoholat in hellgrünen Kristallen erhaltliche<sup>4)</sup> Urantetraäthylat  $U(OC_2H_5)_4$ <sup>6)</sup> war äußerst sauerstoffempfindlich; es ging bei Zutritt von Luft oder beim Erwärmen augenblicklich in schwarze Oxyde und Acetaldehyd über.

Der analoge Versuch, aus Uranhexafluorid und Natriumalkoholat das Alkoholat  $U(OC_2H_5)_6$  darzustellen, führte in undurchsichtiger Reaktion zur Entstehung von gelbem Natriumdiuranat  $Na_2U_2O_7$ .

Aus Uranylchlorid und Alkoholat entsteht in amylnalkoholischer Lösung der luftbeständige, tiefrote Uransäurediamylester; er ist gut löslich in Benzol und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, jedoch nicht flüchtig. Durch Wasser wird er äußerst leicht verseift. Bei der Darstellung ist bemerkenswert, daß auch Uransäureester die an Metallalkoholaten schon von H. Meerwein und Th. Bersin<sup>7)</sup> beobachtete Neigung zeigen, die sekundäre Alkoholkomponente leicht gegen eine primäre auszutauschen, denn bei Gegenwart von Amylnalkohol entsteht aus Natriumisopropylat und Uranylchlorid quantitativ der Diisoamylester.

Versuche, Uran(IV)-phenolate herzustellen, schlugen unter den verschiedensten Versuchsbedingungen fehl. Offenbar reicht die Acidität der verwendeten Phenole<sup>8)</sup> zur Erzeugung einer stabilen Bindung nicht aus; lediglich bei der Umsetzung von Urantetrachlorid mit Trichlorphenol entstand der Eindruck, daß die Chloratome zu einem Teil durch organische Reste ersetzt würden. Eine Reinigung dieser Produkte war wegen ihrer Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln und wegen ihrer leichten Hydrolysierbarkeit nicht möglich.

## Uran-Komplexe mit 1.3-Diketonen

Die komplexen Metallnolate der 1.3-Diketone<sup>9)</sup> sind fast durchweg gut kristallisierende wohldefinierte Substanzen, welche auf Grund ihrer spiran-

<sup>5)</sup> Vergl. das hohe Oxydationspotential des Überganges  $U^{IV} \rightarrow (UO_2)^{II}$  von +0.41 Volt (Dunkelreaktion).

<sup>6)</sup> Das Uran(IV)-äthylat wurde gleichzeitig und unabhängig von uns durch O. Schmitz-Dumont dargestellt (unveröffentlichte Versuche; Privatmittel. von Hrn. Prof. Schmitz-Dumont).

<sup>7)</sup> Eine direkte Umsetzung von metallischem Uran mit Alkoholen ist auch bei Aktivierung der Reaktion durch mitreagierendes Aluminium nicht möglich (vergl. H. Meerwein u. Th. Bersin, A. 476, 113 [1929]). Auch gelingt es nicht, analog der Bildung von Vanadinsäureestern aus  $V_2O_5$  und Alkoholen (W. Prandtl u. L. Heß, Ztschr. anorg. Chem. 82, 121 [1913]), z. B. aus  $UO_3$  und Amylenhydrat, Ester zu erhalten.

<sup>8)</sup> Untersucht wurden Phenol, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Thiophenol, o-Nitrophenol, p-Nitrophenol, 2.4.6-Trichlorphenol.

<sup>9)</sup> Vergl. E. Abrahamczik, Angew. Chem. 61, 98 [1949].

ähnlichen Struktur besonders stabil<sup>10)</sup> und in organischen Lösungsmitteln gut löslich, häufig sogar verdampfbar sind.

Vom Uran hatten schon 1904 W. Biltz und J. Clinch<sup>11)</sup> die Herstellung eines Durchdringungskomplexes mit Acetylaceton,  $U(\text{Ac}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}^\ominus\cdot\text{CH}_3)_4$  beschrieben; vom Thorium, welches sich in vielfacher Hinsicht ähnlich dem Uran verhält, wurde von R. C. Young, C. Goodman und J. Kovitz<sup>12)</sup> der sublimierbare<sup>13)</sup> Komplex  $\text{Th}(\text{Ac}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}^\ominus\cdot\text{CH}_3)_4$  hergestellt.

Die Nacharbeitung der Methode von Biltz und Clinch – Reduktion von Uranylacetat, Auflösung des ausgefallten  $U(\text{OH})_4$  in Salzsäure und Umsetzung der Lösung mit Acetylaceton – lehrte, daß dabei stets uranylhaltige Präparate erhalten werden<sup>14)</sup>. Offenbar tritt unter Lichteinfluß mehr oder minder weitgehende Oxydation ein<sup>15)</sup>; überdies wirkt der bei der Umsetzung entstehende Chlorwasserstoff zersetzend auf den Acetylacetonyl-Komplex. Analysenreine Produkte erhielten wir durch Umsetzung von reinstem Uran(IV)-propionat<sup>16)</sup> mit Acetylaceton in Dibutyläther unter Stickstoff-Atmosphäre und unter Lichtabschluß. Das reine Uran(IV)-acetylacetonat bildet olivgrüne Blättchen vom Schmp. 175°<sup>17)</sup>. Es sublimiert i. Hochvak. bei 10<sup>-4</sup> Torr und 190° sehr langsam. Das Sublimat besteht aus glänzenden Rhomboedern, die bei 176° schmelzen, der Sublimations-Rückstand erweist sich als weitgehend zersetzt.

Nach den Erfahrungen bei Vanadin(III)-Komplexen mit 1.3-Diketonen<sup>18)</sup> hätte man erwarten dürfen, daß die Beständigkeit gegen Feuchtigkeit und Luft bei Ersetzung des Acetylacetons durch Benzoylaceton<sup>19)</sup> steigen sollte. Das Uran(IV)-benzoylacetonat konnte jedoch nur als amorphes rotbraunes Pulver in schlecht definierter Form gewonnen werden<sup>20)</sup>. Bessere Ergebnisse zeitigte das Dibenzoyl-methan<sup>21)</sup>. Sein Uran(IV)-Komplex  $U(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH=}$

<sup>10)</sup> Vergl. H. J. Emeleus u. J. S. Anderson, Ergebnisse und Probleme der modernen anorgan. Chemie (1940), S. 85.

<sup>11)</sup> Ztschr. anorg. allgem. Chem. **40**, 218 [1904].

<sup>12)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **6**, 876 [1939].

<sup>13)</sup> Bei 160°/0.1 Torr.

<sup>14)</sup> W. Forsling, Acta Chem. Scand. **3**, 1133 [1949].

<sup>15)</sup> Das Oxydationspotential der U<sup>IV</sup>-Verbindungen ist von der Belichtung abhängig.

<sup>16)</sup> Die Verwendung von Urantetraacetat scheidet auf Grund der ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse dieses Salzes aus. Die Verwendung des Propionates empfahl sich wegen der vergleichsweise geringen Acidität der Propionsäure (Dissoziationskonstante 1.32·10<sup>-5</sup>, Dissoziationskonstante des Acetylacetons in der Größenordnung 10<sup>-6</sup>).

<sup>17)</sup> Das wasserfreie, orangefarbene Uranyl-acetylacetonat zeigt den Zersp. 230–235° (E. W. Abrahamson u. A. S. Brown, Journ. Amer. chem. Soc. **72**, 1424 [1950]).

<sup>18)</sup> G. T. Morgan u. H. W. Moss, Journ. chem. Soc. London **103**, 78 [1913].

<sup>19)</sup> Ein Uranyl-Komplex des Benzoylacetons ist bekannt (A. Müller, Journ. prakt. Chem. [N.F.] **157**, 89 [1940]; H. Götte, Ztschr. Naturforsch. **1**, 377 [1946]; vergl. K. Starke, Ztschr. physik. Chem. [A] **176**, 176 [1936].

<sup>20)</sup> Vergl. dazu H. Gilman, E. Bindshadler, R. Jones u. H. Yale, Report CCA-204; H. J. Schlesinger u. H. C. Brown, Report A 1221 [1943]; Ref. in Rodden, Anal. Chemistry of the Manhattan Project VIII **1**, 13 [1950]; W. Forsling, Acta Chem. Scand. **3**, 1133 [1949].

<sup>21)</sup> Vom Dibenzoylmethan ist ein orangefarbener Uranyl-Komplex bekannt (H. Götte, Ztschr. Naturforsch. **1**, 377 [1946]).

$\text{CO}^\ominus\text{-C}_6\text{H}_5)_4$  bildet prächtige schwarzviolette Stäbchen<sup>22)</sup> vom Schmp. 192 bis 193<sup>0</sup>, die sich in Benzol leicht lösen. Sie sublimieren i. Hochvak. äußerst langsam. Gegen die Erwartung oxydiert sich dieser Dibenzoylmethan-Komplex leicht über die Zwischenstufe einer in gelben Kristallen anfallenden Substanz zur Uranylverbindung  $\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH=CO}^\ominus\text{-C}_6\text{H}_5)_2$ , welche orangefarbene Kristalle bildet<sup>21)</sup>.

Jene Zwischenverbindung, die in Analogie zum entsprechenden Verhalten des Vanadin-acetylacetonates als  $\text{UO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH=CO}^\ominus\text{-C}_6\text{H}_5)_2$  anzusprechen ist, bedarf noch der näheren Untersuchung; sie entspräche den bekannten basischen Uran(IV)-Salzen.

Störend macht sich bei der Herstellung mancher Uran(IV)-1.3-diketon-Komplexe deren Bestreben bemerkbar, auch bei Sauerstoffausschluß unter Reaktion mit den übrigen Partnern der Umsetzung in die Uranylform überzugehen, so daß Gemische von  $\text{U}^{\text{IV}}$ - und  $\text{UO}_2$ -Verbindungen anfallen. Offenbar ist dies der Grund für die oft beobachtete geringe Kristallisationsneigung.

Bei Versuchen, die  $\text{U}^{\text{IV}}$ -Komplexe des Acetylbrenztraubensäureäthylesters und des wahrscheinlich im Sinne eines 1.3-Diketons reagierenden Acetondicarbonsäureäthylesters<sup>23)</sup> aufzubauen, entstanden entweder nicht kristallisierende und uneinheitliche Reaktionsprodukte, deren Verhalten möglicherweise durch die erwähnte oxydative Disproportionierung zu  $\text{UO}$ - und  $\text{UO}_2$ -Verbindungen bedingt ist, oder überaus zersetzliche Reaktionsprodukte, die sich nicht aufarbeiten ließen. Verhältnismäßig beständig hingegen scheint das Umsetzungsprodukt von Uran(IV)-propionat mit Acetyl-pinakolin<sup>24)</sup> zu sein, doch gelang es auf Grund seiner leichten Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln nicht, definierte Kristallisate zu erhalten.

Die Eigenschaften der untersuchten 1.3-Diketon-Komplexe des vierwertigen Urans zeigten, daß trotz einer durch 8-bindige Umhüllung zustande gekommenen gleichmäßigen Abschirmung<sup>25)</sup> diese nicht das Ausmaß erreicht, welches für eine nennenswerte und praktisch verwertbare Flüchtigkeit in Betracht kommt. Wohl genügt die Abschirmung zur Erzielung leichter Löslichkeit in inerten Medien, doch zur thermischen Sprengung des Molekülgitters ist eine weitergehende Abschirmung des Zentralatoms durch weiter verzweigte Liganden notwendig.

### Komplexe Alkoxoverbindungen des Urans

Nach den Erkenntnissen H. Meerweins<sup>26)</sup> hat in den Alkoxoverbindungen das  $[\text{Al}(\text{OR})_4]^\ominus$ -Ion ein besonders hohes Abschirmungsvermögen; schon die

<sup>22)</sup> W. Forsling, Acta Chem. Scand. **3**, 1133 [1949], beschrieb neuerdings die vermeintlich gleiche Substanz als rotbraunes Pulver (beginnende Zers. bei 180<sup>0</sup>). Es dürfte z. Tl. aus Uranylverbindung bestanden haben, wie unsere im experimentellen Teil angegebenen Versuche erweisen.

<sup>23)</sup> Von der Acetondicarbonsäure wurde eine lichtempfindliche Uranylverbindung durch A. Müller, Journ. prakt. Chem. [N.F.] **157**, 89 [1940], beschrieben. Die von Müller erwähnte und auf eine Polymerisation zurückgeführte Abnahme der Löslichkeit beim Altern sowie eine Lichtempfindlichkeit könnte in ähnlicher Weise das Verhalten der  $\text{U}^{\text{IV}}$ -Verbindung erklären.

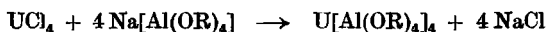
<sup>24)</sup> Dargestellt nach der Methode von J. M. Spragus, L. J. Beckham u. H. Adkins, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 2665 [1934], aus Pinakolin und Essigester mit Natriumäthylat als Kondensationsmittel.

<sup>25)</sup> Die 8 U-O-Bindungen sind im Sinne der Mesomerie-Vorstellung gleichwertig und nicht als vier Hauptvalenz- und vier Nebervalenzbindungen unterscheidbar.

<sup>26)</sup> A. **455**, 227 [1927]; H. Meerwein u. Th. Bersin, A. **476**, 113 [1929].

Komplexe mit den zweiwertigen Metallen Magnesium und Calcium vom Typ  $Me^{II}[Al(OC_2H_5)_4]_2$  sind flüchtig und i. Vak. unzersetzt destillierbar. Solche Alkoxyverbindungen entstehen in einfacher Weise durch Addition der entsprechenden Metallalkoholate. Für die Übertragung dieser Reaktion auf das Uran wäre die experimentelle Vorbedingung, daß passende Uran(IV)-alkoholate zugänglich sind. Diese sind jedoch wegen ihrer außerordentlichen Empfindlichkeit in Folgereaktionen nicht einzubeziehen.

Von den weiteren, von Meerwein und Bersin<sup>20</sup>) für andere Alkoxyverbindungen beschriebenen Wegen erwies sich für die Darstellung eines Komplexes  $U[Al(OR)_4]_4$  nur einer als gangbar, nämlich die Umsetzung von Uran(IV)-chlorid mit Natrium-aluminiumalkoholat nach dem Schema:



Um eine möglichst günstige Abschirmung des Zentralatoms in dem erstrebten zweischaligen Komplex und damit zur Erzielung hoher Flüchtigkeit eine angenäherte Kugelform des aufgebauten Moleküls zu erreichen, wurde der verzweigte Isopropylalkohol für die Synthesen gewählt. Ersichtlich führt die tetraedrische Anordnung der Isopropylat-Reste in dem komplexen Anion  $[Al(OCH(CH_3)_2)_4]^\ominus$  zu einer weitergehenden Abschirmung des Zentralatoms als die „offene“ Struktur etwa eines Äthylat-Restes. Der niedrigere Siedepunkt des Magnesium-aluminiumisopropylats (Sdp., 158°) gegenüber dem entsprechenden Äthylat (Sdp., 225°) ist ein Ausdruck dieses Verhaltens.

Das Uran(IV)-aluminiumisopropylat  $U[Al(OC_3H_7)_4]_4$  konnte unter sorgfältig gewählten Versuchsbedingungen und unter peinlichem Luft- und Feuchtigkeitsschluß als grasgrünes hochviscoses Öl isoliert werden, welches im Verlauf einiger Monate langsam zu hellgrünen Nadelbüscheln erstarrte. Es zeigte die erwarteten Eigenschaften, nämlich eine für ein so hohes Molekulargewicht von 1291 verblüffend hohe Flüchtigkeit (Tafel) und eine beträchtliche Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Es war überdies recht therm stabil: mehrstündiges Erhitzen auf 225° rief keine Veränderung hervor. Bei

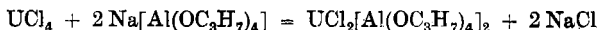
Tafel. Siedepunkte des  $U[Al(OC_3H_7)_4]_4$   
bei verschiedenen Drucken

Sdp.	95–97°	143°	269–271° (geringe Zers.)
Torr	0.001	1	761

Berührung mit Wasser trat von der Oberfläche des Öles her sofort Zersetzung ein; der Zutritt von Luft führte, erkennbar an der Bildung einer feinen Oxidhaut, zur Oxydation. Keinesfalls jedoch war diese Empfindlichkeit so groß wie die beim Uran(IV)-äthylat beobachtete; durch die Komplexbildung ist also in der Tat eine Stabilisierung eingetreten, die eine verhältnismäßig einfache präparative Handhabung der Substanz gestattet.

Erst bei monatelanger Aufbewahrung der Kristalle zersetzten sich diese allmählich auch im abgeschmolzenen Rohr unter Stickstoffatmosphäre und Lichtabschluß. Die Substanz nahm dabei den für Uranylverbindungen charakteristischen braunen bis schmutzgelben Farbton an; neben körnigen gelben Kristallaggregaten waren braune Nadeln zu erkennen.

Um den Zusammenhang zwischen Flüchtigkeit und gleichmäßiger Umhüllung des Zentralatoms näher zu untersuchen, wurde auch das vermutete, noch chlorhaltige Zwischenprodukt<sup>27)</sup> der vorherigen Umsetzung dargestellt. Es entsteht bei Verminderung der Isopropylat-Menge um die Hälfte nach der Gleichung:

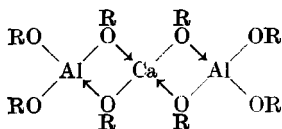


Das Dichlor-uran(IV)-di-aluminiumisopropylat ist dem Uran(IV)-aluminiumisopropylat recht ähnlich, es fällt als nichtkristallisierendes, olivgrünes Öl vom Sdp., 160–167° an. Es siedet also nur wenig höher als der vollständig substituierte Komplex, mit dem es die äußeren Eigenschaften, die Zersetzlichkeit mit Wasser und die sich in einer Häutchenbildung anzeigende Oxydation bei Luftzutritt gemein hat<sup>28)</sup>.

Die Abschirmung des Zentralatoms durch zwei großvolumige Liganden neben den beiden Chlor-Ionen genügt also bereits, um die beim Uran(IV)-chlorid erst bei 618° erreichte Siedetemperatur wesentlich herabzusetzen.

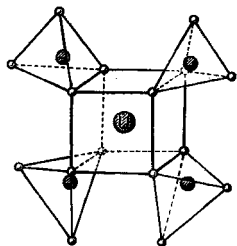
Gestreift sei noch die Frage nach dem stereochemischen Aufbau der Uran-Komplexe: In den 1,3-Diketon-Komplexen des Typs  $\text{U}(\text{Ac} \cdot \text{CH} : \text{CO}^\ominus \cdot \text{CH}_3)_4$  kommt dem zentralen Uranatom die Koordinationszahl 8 zu. Man darf für solche Anordnungen nach dem Vorbilde P. Pfeiffers den Würfel als passenden Raummodell des Molekülaufbaus wählen.

Für Uran(IV)-aluminiumalkoholate  $\text{U}[\text{Al}(\text{OR})_4]_2$  wäre es naheliegend, eine Tetraederstruktur zu diskutieren. Nachdem aber die – ebenfalls leichtflüchtigen – Aluminiumalkoholate des Calciums und

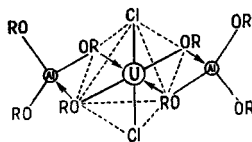


des Magnesiums als mehrkernige Komplexe mit vierbindiger Spiran-Struktur (vergl. die nebenstehende Formel) aufzufassen sind, dürfte auch für die Struktur der Uran-aluminiumalkoholate die Formel eines mehrkernigen Komplexes (Abbild. 1)

mit Würfelstruktur wahrscheinlich sein. Der Dichlorverbindung  $\text{UCl}_2[\text{Al}(\text{OR})_4]_2$  käme alsdann die Koordinationszahl 6 und Oktaederstruktur (Abbild. 2) zu.



Abbild. 1. Wahrscheinliche Struktur der Verbindung  $\text{U}[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]_2$  Sdp., 143°



Abbild. 2. Wahrscheinliche Struktur der Verbindung  $\text{UCl}_2[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]_2$  Sdp., 160–167°

<sup>27)</sup> Daß sogar partielle Hydrolysen bei Metallhalogeniden unter Erhaltung eines Teils der Halogenatome am Zentralatom möglich sind, hat neuerdings J. Goubeau (Vortragsreferat, Angew. Chem. 63, 356 [1951]) gezeigt.

<sup>28)</sup> Die Oxydation geht weiter über kurzlebige, starkgefärbte Zwischenprodukte.

## Beschreibung der Versuche

Für die im folgenden beschriebenen Synthesen, die nur bei peinlichem Luft- und Feuchtigkeitsschluss gelingen, werden zweckmäßig die für die Synthesen der Aluminiumisopropylate des Urans entwickelten Apparaturen benutzt. Bei den Synthesen der übrigen Uranpräparate werden die bei jenen angegebenen Arbeitsgänge angewendet; daher sei die Beschreibung des Aufbaus der Alkoxoverbindungen den Beschreibungen der weiteren Synthesen vorangestellt. Die bei diesen erwähnten Hinweise auf Vorsichtsmaßnahmen lassen sich in einfacher Weise mit Hilfe der Apparaturen A und B (Abbild. 3 und 4) — gegebenenfalls unter sinngemäßer Änderung der Kombinationen — verwirklichen.

## Uran(IV)-aluminiumisopropylat

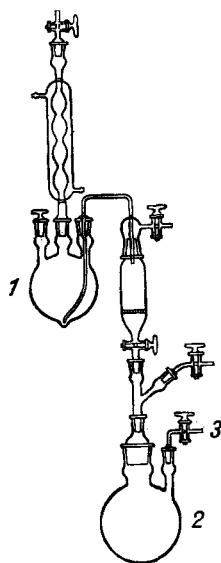
Für die Durchführung der Synthesen werden in allen Fällen folgende Vorbereitungen getroffen:

Die zerlegte Apparatur wird eine Stunde bei 200° ausgeheizt und nach dem Auskühlen möglichst schnell zusammengesetzt. Zur weiteren Trocknung läßt man 30 Min. Stickstoff oder Wasserstoff durchströmen, wobei man die Glasteile durch Anblasen mit einem geheizten Luftstrom erwärmt.

Die Zuleitung des Stickstoff- oder Wasserstoffstromes, die beide auf Sauerstofffreiheit geprüft wurden, erfolgt über eine Trockenbatterie (konz. Schwefelsäure und Magnesiumperchlorat) und ein zwischengeschaltetes Quecksilber-Überdruckventil.

Die angewandten Lösungsmittel werden sorgfältig getrocknet: das Benzol über Natrium, der Isopropylalkohol durch Destillation über Aluminiumisopropylat.

Herstellung der  $UCl_4$ -Vorratslösung: Die Apparatur A (Abbild. 3) wird im oberen Kolben 1 mit 300 ccm Isopropylalkohol beschickt und die Luft durch Stickstoff<sup>29)</sup> verdrängt, der in mäßigem Strom die Flüssigkeit durchperlt. Schnell werden 26 g Urantetrachlorid mit 50 ccm Benzol zugegeben. Das Chlorid löst sich mit grüner Farbe unter Aufzischen; etwa Ungelöstes wird durch kurzes Erwärmen in Lösung gebracht. Von dem körnigen Rückstand wird über die Fritte abgesaugt (Vakuum an 3). Unter anhaltendem Stickstoffstrom wird dem Kolben 2 eine Analysenprobe von 5 ccm entnommen und in ihr der Chlorgehalt bestimmt; 1 ccm der  $UCl_4$ -Lösung enthält 25.4 mg Chlor.



Abbild. 3. Apparatur A

Umsetzung mit Natriumisopropylat: In dem Kolben 1 der Apparatur B (Abbild. 4) werden 100 g festes Aluminiumisopropylat<sup>30)</sup> in 250 ccm Benzol gelöst und in 5 ccm Analysenprobe der Aluminium-Gehalt gravimetrisch bestimmt; 1 ccm der Lösung enthielt 53.3 mg Aluminium.

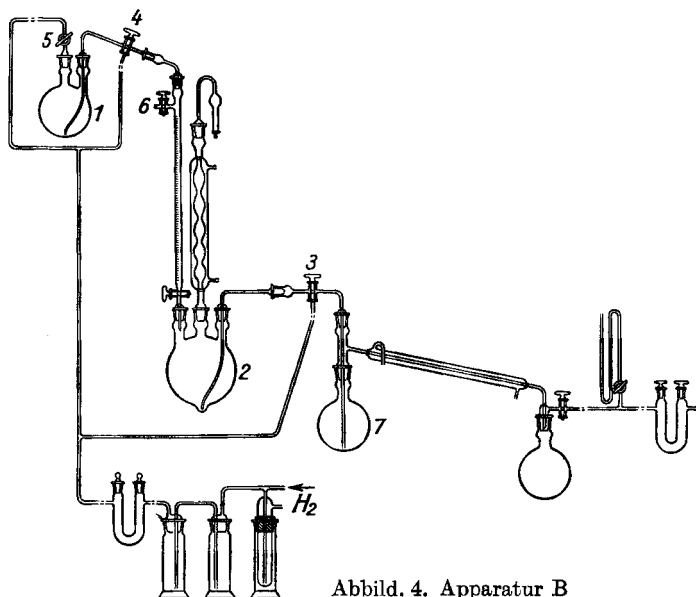
Der Dreihalskolben 2 wird mit einem Gemisch von 50 ccm Isopropylalkohol und 110 ccm Benzol beschickt; dem Gemisch werden etwa 2.7 g Natrium, unter Benzol geschnitten und eingewogen (2.7600 g = 0.12 Grammatom), zugegeben. Das Natrium löst sich nach gelindem Erwärmen rückstandsfrei auf.

Nunmehr wird die Apparatur mit reinem Stickstoff gefüllt und laufend von Stickstoff unter sinngemäßem Wechsel der Einleitungsstellen (3, 4, 5) durchströmt. Von der

<sup>29)</sup> Im folgenden wird bei den Beschreibungen nur Stickstoff erwähnt.

<sup>30)</sup> Dargestellt nach H. Lund, B. 70, 1520 [1937].

Aluminiumisopropylat-Lösung wird bei geöffnetem Hahn 6 eine passende Menge in die Bürette gedrückt und der im Gaseinleitungsrohr befindliche Rest der Lösung durch Stickstoff-Einleiten bei Hahn 4 in den Kolben 1 zurückbefördert. 60.8 ccm entsprechend 0.12 Mol der Aluminiumisopropylat-Lösung werden nun langsam aus der Bürette der benzolischen Natriumisopropylat-Lösung in den Kolben 2 gegeben unter kräftiger Durchwirbelung der Flüssigkeit durch den über den Hahn 3 eingeleiteten Gasstrom. Das Natrium-aluminiumisopropylat scheidet sich als voluminöser, gallertiger Niederschlag ab.



Abbild. 4. Apparatur B

Nach Auswechseln der Bürette durch eine gleiche zweite und des Kolbens 1 gegen den Urantetrachlorid-Kolben 1 der Apparatur A werden 167.7 ccm der Urantetrachlorid-Lösung entsprechend 0.03 Mol Urantetrachlorid in einem Strahl zur Natrium-aluminiumisopropylat-Lösung gegeben; alle Maßnahmen finden wie oben unter dem Schutz strömenden Stickstoffs statt. Nach Erwärmung tritt Reaktion ein; der Kolbeninhalt wird dünnflüssiger, und nach 3stdg. Erhitzen unter Rückfluß sind keine festen Anteile des Natrium-aluminiumisopropylats mehr sichtbar. Die Reaktionsmasse ist trübe und grün gefärbt.

Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch teilweise durch Anlegen von Vakuum in den Destillationskolben 7 übergesaugt und das Lösungsmittel im inerten Gasstrom (über 3) zunächst bei Normaldruck, dann bei 1 Torr und 60° abdestilliert. Es verbleiben etwa 15 ccm eines zähflüssigen, grünlich-weißen Reaktionsproduktes.

Unter strömendem Stickstoff wird der Kolben 7 an eine vorbereitete Hochvakuum-Destillationsanlage gesetzt und bei Erreichung eines Druckes von 0.001 Torr vorsichtig durch ein Ölbad erwärmt. Bei 70° Badtemperatur schlägt sich in der Vorlage sehr wenig eines feinen, nadelförmigen Sublimates (wahrscheinlich Aluminiumisopropylat) nieder, welches durch Erwärmen in die vorgeschaltete Kühlfalle getrieben wird. Bei 95–97° und 0.001 Torr gehen 14.5 g eines grasgrün gefärbten, dickflüssigen Öles über; Ausb. 37.4% der Theorie. Das Öl wird durch nochmalige Destillation gereinigt und analysiert. 2.8940 g

Sbst.: 450.5 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 624.1 mg  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

$\text{C}_{48}\text{H}_{112}\text{O}_{16}\text{Al}_4\text{U}$  (Uran-aluminiumisopropylat) (1291.4) Ber. U 18.44 Al 8.45  
Gef. U 18.31 Al 8.25



Das reine Endprodukt fällt zunächst als grasgrünes Öl an, welches auch durch mehrstdg. Eintauchen des Kolbens in ein Kältebad von  $-80^{\circ}$  nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Es hat etwa die Viscosität des Glycerins, überzieht sich bei Luftzutritt mit einer feinen Haut und ist in Kohlenwasserstoffen wie in Pentan, Heptan, Cyclohexan, Benzol und in Alkoholen in der Kälte leicht löslich.

Nach monatelangem Liegen einer unter Stickstoff eingeschmolzenen und vor Lichtzutritt sorgfältig geschützten Substanzprobe trat schließlich Kristallisation ein. Es bildeten sich büschelförmige Aggregate aus feinen, weißgrünen Nadeln.

Einige weitere Monate später fand eine deutliche Zersetzung statt; die Substanz hatte ihre grüne Farbe verloren und den braunen bis schmutzig-gelben, charakteristischen Farbton der Uranylverbindungen angenommen. Neben körnigen, gelben Kristalliten waren spitze, braune Nadeln vorhanden.

Die Siedepunkte des Uran(IV)-aluminiumisopropylats bei verschiedenen Drucken sind bereits in der Tafel (S. 271) zusammengestellt.

#### Dichlor-uran(IV)-bis-aluminiumisopropylat

In gleicher Weise, wie für das Uran(IV)-aluminiumisopropylat beschrieben, werden die folgenden Mengen umgesetzt:

Lösung I (Natriumisopropylat): 3.4511 g Natrium, entspr. 0.15 Grammatom, gelöst in einem Gemisch von 110 ccm Benzol und 50 ccm Isopropylalkohol,

Lösung II (Aluminiumisopropylat): 76 ccm entspr. 0.15 Mol,

Lösung III (Urantetrachlorid): 419.3 ccm entspr. 0.075 Mol.

Nach Zugabe der Lösung III zum Reaktionsprodukt aus I + II und Erwärmen des Gemisches tritt eine wesentlich schnellere Reaktion ein. Es sind nach  $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen unter Rückfluß keine festen Stücke von Natrium-aluminiumisopropylat mehr zu beobachten.

Bei 0.01 Torr geht das Reaktionsprodukt zwischen  $111^{\circ}$  und  $120^{\circ}$  über. Im Ölvak. ist der Siedepunkt bei  $160-167^{\circ}$  (1 Torr) unscharf; Ausb. 28.8 g (46% d.Th.). 0.3986 g Stbst.: 0.1294 g AgCl; 1.0054 g Stbst.: 0.1402 g  $Al_2O_3$ <sup>31)</sup>.

$C_{24}H_{56}O_8Cl_2Al_2U$  (835.7) Ber. Al 6.45 Cl 8.50 Gef. Al 7.38 Cl 8.03

Das reine Destillat ist ein olivgrünes Öl von ähnlicher Viscosität wie das Tetraaluminiumisopropylat. Das Öl kann im Kältebad ( $-80^{\circ}$ ) nicht zur Kristallisation gebracht werden. Es ist leicht löslich in kaltem Pentan, Heptan, Benzol, Xylol und Isopropylalkohol. Mit Wasser tritt sofortige Zersetzung des Öles ein; Luftzutritt führt zur Oxydation, sichtbar an der Häutchenbildung auf der Oberfläche. 1 ccm Öl, auf einem Uhrglas der Luft ausgesetzt, zeigt in schnellem Wechsel das vorübergehende Auftreten durch Oxydation sich bildender, gefärbter Zwischenprodukte. Die olivgrüne Farbe geht zunächst in Rot über, dann in schmutziges Gelb. Sie wechselt weiterhin nach Weiß, um kurz darauf in tiefes, nicht mehr veränderliches Schwarz-Grün bis Schwarz-Braun überzugehen. Das nur noch schwach luftempfindliche Endprodukt besteht aus einem körnigen, glasigen Pulver, welches leicht in Isopropylalkohol löslich ist, nicht dagegen in Kohlenwasserstoffen. Die Lösung ist dunkelbraun mit einem Stich ins Grünliche. Trotz starker Kühlung tritt auch nach wochenlangem Stehen einer konz. Lösung keine Kristallisation ein. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein hellbrauner, glasartiger Film, der an der Luft unter Zersetzung eintrocknet und teils weiße, teils schwarze Ringe bildet, was auf die Entstehung von  $Al(OH)_3$  und  $U_3O_8$  schließen läßt.

Die Analyse der Uranverbindungen erfolgt in Modifizierung der bekannten Methoden wie folgt: die eingewogene Substanz wird in einem Becherglas in verd. Salzsäure gelöst, ammoniakalisch gemacht und einige Tropfen Perhydrol zugegeben. Die Farbe der Lösung schlägt dabei von Grün nach Gelb um; dabei tritt ein unangenehmer Geruch nach Chloraceton auf. Nachdem dieses weggekocht ist, wird die Lösung mit Salzsäure neutralisiert und in der Kälte mit Kohlendioxyd gesättigt. Wiederum wird durch tropfenweisen Zusatz von Ammoniak-Lösung neutralisiert. Hierauf werden noch

<sup>31)</sup> Die Uranbestimmung ging durch Kriegseinwirkung 1945 verloren.

2–3 g Ammoniumcarbonat, in Wasser gelöst, zugefügt und die Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Der Carbonato-Komplex  $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)^{4-}$  bleibt in Lösung, während Aluminium als Hydroxyd ausfällt. Es enthält in der Regel noch merkliche Mengen von Uranoxyd adsorbiert. Der Hydroxyd-Niederschlag wird daher nach fünfmaligem Auswaschen mit heißem Wasser in 2n HCl gelöst und die Fällung mit Ammoniumcarbonat wiederholt.

Aluminium wird in üblicher Weise gravimetrisch bestimmt, das uranhaltige Filtrat wird in der üblichen Weise aufgearbeitet.

Sollen mit den dargestellten, empfindlichen Substanzen Messungen — z. B. des Absorptionsspektrums — durchgeführt werden, geht man zweckmäßig so vor, daß ein Überschub der Substanz dem zugegebenen Lösungsmittel als Trockenmittel dient und — bei festen Substanzen — die sich mit Feuchtigkeitsspuren abscheidenden, sonst nicht filtrierbaren kolloiden Abscheidungen von  $\text{UO}_3$  und  $\text{Al}(\text{OH})_3$  adsorbiert. So können nach Filtration durch eine Schicht der Substanz vollkommen klare Lösungen erhalten werden.

Eine vorläufige Messung des Absorptionsspektrums des Uran-aluminiumisopropylats in Cyclohexan als Lösungsmittel ( $c = 0.02\%$ ) bei 5 mm Schichtdicke zeigte Endabsorption im Gebiet von 400 m $\mu$ .

### Uran- und Uranyl-alkoholate

Uran(IV)-äthylat: Zu 0.05 Mol Uran(IV)-chlorid in absol. alkohol. Lösung werden in einer Stickstoffatmosphäre unter strengstem Luft- und Feuchtigkeitsschluß 0.20 Mol einer titrierten Lösung von Natriumäthylat in absol. Alkohol gegeben. Es fällt sofort Natriumchlorid aus, von welchem unter Luftabschluß abfiltriert wird. Das Filtrat hinterläßt nach dem Abtreiben des Alkohols das Uran(IV)-äthylat<sup>31</sup>) als hellgrünes Kristallinat. Dieses ist außerordentlich sauerstoffempfindlich; bei Luftzutritt färbt es sich sofort schwarz und Acetaldehydgeruch tritt auf.

Bei einer entsprechenden Umsetzung von Uran(IV)-chlorid mit Natriumisopropylat tritt aus der braunen Lösung Abscheidung von Natriumchlorid und  $\text{UO}_2$  ein. Ein einheitliches Reaktionsprodukt kann nicht isoliert werden. Das durch Extraktion mit Benzol aus dem Abdampfrückstand gewonnene Produkt ist rot und in Cyclohexan nur unvollständig löslich; bei Zutritt von Luft wird es sofort oxydiert.

Ein Alkoholat mit tert. Butylalkohol, welcher wegen seiner Oxydationsfestigkeit als Partner hätte geeignet scheinen können, ließ sich nach der angewendeten Methode nicht herstellen, da der Alkohol mit Urantetrachlorid unter Bildung von Isobutylen und tertiärem Butylchlorid reagiert; auch tritt  $\text{UO}_2$ -Abscheidung ein.

Uransäure-diisomylester: 20 g Uranylchlorid (alkalifrei, Schering) werden in 150 ccm Isoamylalkohol gelöst. Die Lösung wird zur Entwässerung über eine Widmer-Kolonne destilliert; bei 94° geht das binäre Gemisch Amylalkohol-Wasser über. Es werden dann noch etwa 50 ccm Amylalkohol abdestilliert. In der auf 100 ccm aufgefüllten Lösung wird der Chlorid-Gehalt gravimetrisch bestimmt: 5 ccm der Lösung ergeben 0.7388 g Silberchlorid entsprechend 0.1828 g Cl; die äquiv. Natriummenge ist 0.1185 g. In einem 500 ccm-Dreihalskolben wird unter Wasserstoffdurchleiten eine Lösung von 1.80 g Natrium (ber. Menge 1.78 g) in 25 ccm absol. Isopropylalkohol und 50 ccm über Natrium getrocknetem Benzol hergestellt.

In die klare Natriumisopropylat-Lösung wird eine Mischung von 75 ccm  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ -Lösung mit 50 ccm Benzol rasch unter Wasserstoffdurchleiten zugetropft. Beim Zugeben der grünlichgelben Chlorid-Lösung färbt sich das Reaktionsgemisch zunächst gelblich bis orange, es wird dann trübe und erst bei weiterem Zugeben wieder klar; die Farbe vertieft sich dabei zu Rot. Das Reaktionsgemisch wird schließlich unter Durchleiten von Wasserstoff noch 2 Stdn. zum schwachen Sieden erhitzt. Dann wird auf dem siedenden Wasserbad zunächst bei normalem Druck, danach i. Wasserstrahlvak. und schließlich bei 1 Torr unter ständigem Durchleiten von Wasserstoff alles Flüchtige bis zur Trockne abgedampft. Beim Abdampfen scheidet sich das kolloid gelöste Natriumchlorid ab, es wird beim Erhitzen körnig kristallin. Der Rückstand wird mit 100 ccm siedendem Benzol extrahiert. Der Ester geht dabei mit rubinroter Farbe in Lösung. Die vom Natriumchlorid abfiltrierte Lösung des Esters ist sehr feuchtigkeitsempfindlich. Beim Verdunsten

an der Luft hinterbleibt ein gelber pulveriger Niederschlag eines  $\text{UO}_3$ -Hydrates. Beim Schütteln der Lösung mit einigen Tropfen Wasser entfärbt sie sich rasch und setzt ebenfalls einen gelben Niederschlag ab. Gegen trockne Luft ist sie beständig.

Die Benzol-Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingedampft; es hinterbleibt ein tieferer, nicht kristallisierbarer Rückstand. Dieser ist löslich in Benzol, Heptan und Cyclohexan.

Die Analyse<sup>32)</sup> erwiebs die Zusammensetzung eines Uransäure-diisooamyl-esters. Die Verbindung wird durch UV-Licht zersetzt.

#### Uran(IV)-Komplexe mit 1.3-Diketonen

Uran(IV)-propionat: 15 g sorgfältig mit Diphosphorpentoxyd ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) vorgetrocknete und über  $\text{P}_2\text{O}_5$  destillierte Propionsäure wird unter Feuchtigkeitsausschluß auf 70–80° erhitzt. Ihr werden unter kräftigem Rühren im Verlaufe von 1 Stde. anteilweise 38 g Urantetrachlorid (die halbe ber. Menge) zugesetzt. Mit jedem neuen Zusatz wird bis zur völligen Auflösung des Urantetrachlorids gewartet. Es entsteht unter lebhafter Chlorwasserstoff-Entwicklung und unter Erwärmung bis zum Sieden eine dunkelgrüne Lösung. Zur Beendigung der Reaktion wird noch 4–5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt; die HCl-Entwicklung ist dann nur noch mäßig, aber noch nicht beendet<sup>33)</sup>. Aus der Lösung scheiden sich nunmehr die grünen Kristall-Stäbchen des Uran(IV)-propionats ab. Es ist günstig, nach Beginn der Kristallabscheidung noch 15–30 Min. weiterzuerhitzen und dann unter Rühren zur Erzielung gleichmäßiger Kristallgröße erkalten zu lassen.

Die dunkelbraune Mutterlauge wird von dem Kristallbrei sofort abgesaugt; mit Propionsäure wird bis zu einem hellgrünen Filtrat und mit absol. Äther bis zur Farblosigkeit gewaschen. Noch ätherfeucht werden die Kristalle in einen Vakuum-Exsiccator (mit Schwefelsäure beschickt) gebracht.; Ausb. 70–75%. Das anfallende Kristalliat ist bei richtig geleiteter Reaktion praktisch analysenrein, es kann aus Propionsäure umkristallisiert werden.

Das Uran(IV)-propionat bildet grüne Stäbchen, die auch in reinem Zustand nach Propionsäure riechen, und die sich an feuchter Luft sehr bald zu gelblichem Uranylpropionat oxydieren.

Uran(IV)-acetylacetonat: Äquimolare Mengen von Uran(IV)-propionat und Acetylaceton werden warm in sorgfältig getrocknetem Dibutyläther gelöst — auch Petroläther (Sdp. 70–80°) ist verwendbar — und im geschlossenen Kolben unter Stickstoffatmosphäre und unter Lichtabschluß erwärmt. Beim Erkalten kristallisiert das meistens schon recht reine Uran(IV)-acetylacetonat in grünen Kristallen aus. Es wird unter Luftabschluß abgesaugt, mit Cyclohexan nachgewaschen und aus diesem unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß umkristallisiert. Die prächtigen, blättchenförmigen Kristalle zeigen den Schmp. 175°.

Uran(IV)-acetylacetonat ist in den meisten organ. Lösungsmitteln gut löslich. Es sublimiert langsam bei 0.0001 Torr und 190°, das Sublimat bildet wohlausgebildete rhomboedrische Kristalle vom Schmp. 176°; der Sublimations-Rückstand ist weitgehend zersetzt.

Uran(IV)-benzoylacetonat: In einer Stickstoffatmosphäre und unter Feuchtigkeitsausschluß werden 3.5 g Uran(IV)-propionat zusammen mit 5 g Benzoylaceton in 15 cm Benzol gelöst. Aus der nach kurzem Erhitzen entstandenen braunen Lösung sind weder durch Abkühlung noch durch Zusatz von *n*-Heptan, Petroläther oder Cyclohexan Kristalle zu erhalten. Erst nach vollständigem Abdunsten des Lösungsmittels und

<sup>32)</sup> Die Analysendaten der Substanz gingen durch Kriegseinwirkung verloren.

<sup>33)</sup> Ein zu langes Kochen zur möglichst vollständigen Abreibung des Chlorwasserstoffes empfiehlt sich nicht, da dann die Abscheidung des durch eine geringfügige partielle Oxydation gebildeten Uranylpropionates begünstigt wird. Dieses ist dann nur durch umständliche Umkristallisation vom Uran(IV)-propionat zu trennen. Ein zu kurzes Kochen ergibt andererseits ein stark durch Chlorid verunreinigtes, hygroskopisches Kristalliat.

der entstandenen Propionsäure kann aus dem in Benzol aufgenommenen öligen Rückstand durch vorsichtiges Versetzen mit *n*-Heptan ein rotbrauner amorpher Niederschlag erhalten werden, der sich durch Umkristallisieren nicht reinigen läßt. Die Analyse zeigt noch die Anwesenheit von Verunreinigungen.

Uran(IV)-dibenzoylmethan: In einer Stickstoffatmosphäre und unter Feuchtigkeitsausschluß werden 10.6 g (0.02 Mol) Uran(IV)-propionat und 20 g (0.08 Mol) Dibenzoylmethan in 50 cm Benzol gegeben und  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß erhitzt. Dabei geht das Propionat in Lösung. Aus dem rotbraunen Reaktionsgemisch scheidet sich der gebildete Komplex erst auf vorsichtigen Zusatz von Heptan als rotbraunes kristallines Rohprodukt aus. Zur Abtrennung der mitgebildeten  $UO_2$ -Verbindung eignet sich auf Grund der guten Löslichkeit sowohl der  $U^{IV}$ - als auch der  $UO_2$ -Verbindung in fast allen organ. Lösungsmitteln<sup>34)</sup> am besten die Extraktion mittels besonders vorgereinigten und getrockneten Tetrachlorkohlenstoffs. In der Extraktionshülse bleibt der größte Teil der orangefarbenen  $UO_2$ -Komponente zurück, weitere Mengen kristallisieren aus der von der  $U^{IV}$ -Verbindung befreiten Mutterlauge aus. Nach fünfmaligem Umkristallisieren fällt das Uran(IV)-dibenzoylmethan<sup>32)</sup> in prächtigen schwarzvioletten Stäbchen vom Schmp. 192–193° an. Die Uranylverbindung, aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert, schmilzt bei 223–225° (Zers.). Aus den Kristallisationsmutterlauge scheiden sich noch nicht näher untersuchte gelbe Kristalle (s. allgemeiner Teil, S. 270) ab, die sich an der Luft in die orangefarbene Uranylverbindung  $UO_2(C_6H_5-CO-CH=CO^{\ominus}-C_6H_5)_2$  umwandeln.

#### 49. Henry Albers und Siegfried Lange: Über die Bildung von Alkylammonium-uranyl-dithiocarbaminaten aus Uran(IV)-Verbindungen

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der ehemaligen Technischen Hochschule Danzig]  
(Eingegangen am 17. Dezember 1951)

Durch Zusammengeben von Uran(IV)-chlorid und Dialkyl-dithiocarbaminaten in organischen Lösungsmitteln entstehen — in einigen Fällen über die isolierbaren Zwischenstufen unbeständiger, licht- und luftempfindlicher Uran(IV)-Verbindungen — durch oxydoreduktive Disproportionierungsreaktionen Ammonium-uranyl-dithiocarbamate. Durch Variation der Alkylsubstituenten sind deren Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln und in Wasser weitgehend zu beeinflussen.

M. Delépine<sup>1)</sup> hat als erster erkannt, daß Schwermetallsalze von *N*-alkylierten Dithiocarbaminsäuren als vollkommene Nichtleiter in organischen Lösungsmitteln löslich sind und daß sie in manchen Fällen sogar unersetzt flüchtig sind. In der Folge sind die Dithiocarbamate als analytische Hilfsmittel vielfach bearbeitet worden<sup>2)</sup>; insbesondere K. Gleu<sup>3)</sup> hat sich in neuerer Zeit eingehend mit ihrer Verwertung befaßt.

Uranyl-dithiocarbamate stellte bereits Delépine<sup>1)</sup> und nach ihm L. Malatesta<sup>4)</sup> durch Zusammengeben von Uranylsalzen mit Alkyl-dithiocarbaminaten dar; ihre Zusammensetzung wird durch die Formel  $UO_2(R_2N \cdot CS_2)_2$  wiedergegeben.

<sup>34)</sup> In Essigester treten Zersetzungen ein.

<sup>1)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **3**, 643 [1908].

<sup>2)</sup> Zusammenfassung der neueren Arbeiten s. bei E. Abrahamczik, Mikrochem. **36/37**, 104 [1950].

<sup>3)</sup> K. Gleu u. R. Schwab, Angew. Chem. **62**, 320 [1950].

<sup>4)</sup> Gazz. chim. Ital. **69**, 752 [1939].