

Über komplexartige organische Uranylverbindungen

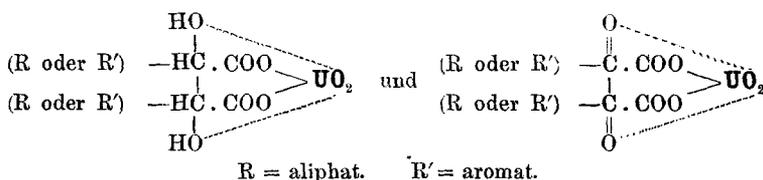
Von Arno Müller

(Eingegangen am 10. September 1940)

In einer vor etwa 20 Jahren zurückliegenden Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß das Uranyl-Radikal UO_2 in bestimmten Salzen als Chromophor auftreten kann. — Hierzu gehören hauptsächlich die Uranylverbindungen mit aliphatischen und aromatischen Oxy- und Ketonsäuren, deren OH- bzw. CO-Gruppe sich in α - oder o-Stellung zum Carboxyl befindet.

Von einer streng komplexen Formulierung der zahlreichen von mir dargestellten Uranylsalze im Sinne A. Werners wurde damals abgesehen, weil deren Ionen-Reaktionen noch vorwiegend dem Typus normaler Salze entsprechen.

Derartige, besser als „komplexartig“ zu bezeichnenden Uranylverbindungen wurden seinerzeit durch folgende Formel-Schemata veranschaulicht.



Später wurden durch andere Forscher²⁾ solche Uranylverbindungen zum Teil als typisch komplexe Säuren aufgefaßt.

¹⁾ A. Müller, Z. anorg. allgem. Chem. **109**, 235—274 (1920).

²⁾ Vgl. insbesondere die Arbeiten von L. Fernandes, R. Weinfeld, A. Rosenheim u. a., zitiert in Gmelins Handb. d. anorg. Chem., 8. Aufl. Syst.-Nr. 55 (1936), Uran u. Isotope, S. 171—178.

Die intensivsten Farbsalze beobachtete man in der aromatischen Reihe, wovon das Uranylsalicylat¹⁾ das am längsten bekannte und untersuchte komplexartige Uranylsalz darstellt.

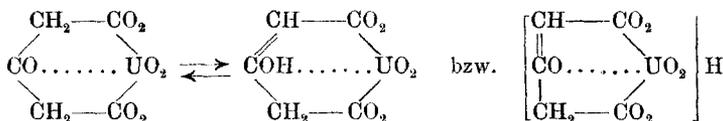
In der aliphatischen Reihe sind es bisher vor allem die α -Ketonsäuren, deren UO_2 -Verbindungen nicht nur intensiv gelb, sondern auch rotbraun sind.

Vorliegende Arbeit befaßt sich mit drei neuen derartigen Salzen, nämlich mit den Uranylsalzen der Acetondicarbonsäure, der 1-Ascorbinsäure (Vitamin C) und mit der Enolverbindung des Benzoylacetons, deren Darstellung im Versuchsteil ausführlich beschrieben ist.

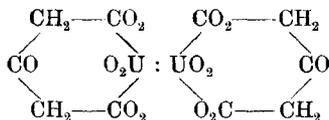
Das Uranylsalz der Acetondicarbonsäure, dessen Analyse genau einem normalen Salz der Formel $CO(CH_2 \cdot CO_2)_2 UO_2$ entspricht, hat etwa die Farbe wie ein Alkalibichromat, die durch Lösungsmittel eine merkbare Veränderung erleidet.

Die gegen Lackmus sauer reagierende wäßrige Lösung erfährt auf Zusatz von Pyridin eine beträchtliche citronengelbe Vertiefung. — Kleine Mengen Alkali lassen sich ohne Trübung zufügen; erst bei erhöhter Menge erfolgt Zersetzung.

Es ist anzunehmen, daß das feste Salz bzw. dessen Lösung in Wasser folgende Konstitution besitzt:



Des weiteren auffällig ist der Einfluß der Alterung des Präparates auf seine Löslichkeit in Alkohol. Frisch dargestellt ist das Salz in diesem Medium leicht und mit intensiver Farbe löslich. Ältere Produkte sind heller und werden von Alkohol bedeutend schwerer aufgenommen. — Möglicherweise ist dies auf die Keto- bzw. Enolform dieses Salzes zurückzuführen; auch an eine Kernpolymerisation kann gedacht werden, wobei es zur Bildung einer Verbindung von der Formel



kommen könnte.

¹⁾ Vgl. z. B. C. Dittrich, Z. physik. Chem. 29, 463, 483 (1899).

Es reagiert in wäßriger Lösung gegen Lackmus neutral und ist ebenfalls viel lichtbeständiger als acetondicarbonsaures Uranyl.

Versuchsteil

Acetondicarbonsaures Uranyl

16 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ wurden fein zerrieben und mit 7 g Acetondicarbonsäure technisch (Schuchardt) vermischt. Es trat Verflüssigung ein. Nach Zusatz von 10 ccm destilliertem Wasser und kurzem Stehenlassen zeigte das Gemisch noch saure Reaktion. Zur Neutralisierung bis zur schwachen Alkalinität waren noch weitere 0,5 g Barythydrat nötig. Das Ganze nahm eine gelbliche Färbung an.

Zu dem so bereiteten Bariumsalz der Acetondicarbonsäure wurden 21 g zerriebenes Uranylsulfat hinzugegeben. Das intensiv gelborange Reaktionsprodukt entband etwas CO_2 . Nach mehrtägigem Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure wurde der orangegelbe Rückstand mit 50 ccm Alkohol (96%ig) aufgenommen, vom Unlöslichen abfiltriert und das Filtrat über Schwefelsäure unter Lichtschutz während mehrerer Tage vom Lösungsmittel befreit.

Es hinterblieb ein bichromatfarbenes, mikrokrystallinisches Uranylsalz von folgenden Eigenschaften:

Der Geschmack war sauer und adstringierend. In Wasser löste es sich klar mit gelbroter Farbe. Diese Lösung trübte sich auch nicht bei kurzem Aufkochen. Verdünnte Schwefelsäure führte sofortige Aufhellung herbei, aber keine Trübung (Abwesenheit von Bariumsalzen). In der Kälte reagierte die wäßrige Lösung mit Salicylsäure bereits unter Bildung von Uranylsalicylat. Die wäßrige Lösung zeigte gegen Lackmus saure Reaktion. Auf Zusatz von etwas Pyridin erfolgte Umschlag nach Citronengelb.

Natronlauge gab nur bei Überschuß Zersetzung. — In Pyridin war das Uranylsalz ziemlich schwer mit gelber Farbe löslich. Alkohol löste das frisch dargestellte Präparat sehr leicht; ältere Produkte wurden dagegen merklich schwerer von diesem Lösungsmittel aufgenommen, wobei Aufhellung eintrat.

In reinem Isoamylalkohol (Kahlbaum) löste sich das Salz nur langsam mit gelber Farbe. Beim Aufkochen trat

Trübung ein. In Äther, Benzol und Chloroform war die Uranylverbindung unlöslich. In Methylsalicylat gelöst, trat beim Erwärmen rote Färbung ein.

Unter filtriertem Quecksilber-Quarzlicht fluorescierte die wäßrige Lösung grünlich-gelb, die alkoholische Lösung dagegen gar nicht.

Wurde das Uranylsalz im Reagensrohr erhitzt, so trat keine einheitliche Spaltung ein. Es wurden neben tiefer siedenden und allylartig riechenden Produkten auch höher siedende Körper beobachtet. Der Rückstand bestand aus schwarzem U_3O_8 .

Photochemisches Verhalten: Lösungen des Uranylsalzes in Wasser (1), in Isoamylalkohol (2) und in Wasser + Salicylsäure (3) wurden dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Am empfindlichsten erwies sich die Lösung 1. In dieser zersetzte sich das Uranylsalz unter folgenden Veränderungen: Nach 5 Min.: Vertiefung der gelben Lösung — nach 10—15 Min.: gelbliche Trübung — nach 30 Min.: Bildung eines grauviolletten Niederschlags von $U_3O_8 + x H_2O$.

Auch die Lösung 2 war empfindlich; es kam aber nur zur Bildung eines gelben voluminösen Niederschlags (wahrscheinlich $UO_3 + x H_2O$).

Am beständigsten erwies sich dagegen Lösung 3. Nur einzelne Flocken waren bemerkbar.

0,4109 g Uranylsalz gaben 0,2782 g U_3O_8 .

$(C_5H_4O_5)UO_2$ Ber. U 57,1 Gef. U 57,42

Uranylsalz der l-Ascorbinsäure (Vitamin C)

0,35 g l-Ascorbinsäure (Hoffmann-La Roche, Basel) wurden mit 0,32 g Barythydrat und 1 ccm destilliertem Wasser zu einem Brei zerrieben. Die gelbe Paste zeigte nach 5 Minuten schwach alkalische Reaktion. Auf Zusatz einer Lösung von 0,43 g $(UO_2)SO_4 + 3 H_2O$ in 2 ccm destilliertem Wasser trat eine intensiv braune Farbreaktion ein. Die mäßig flüssige Paste wurde während mehrerer Tage über Schwefelsäure im Exsiccator vom Wasser befreit, der Rückstand gepulvert, mit 10 ccm Alkohol versetzt und 2 Tage sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde die intensiv rotbraune Lösung vom

Unlöslichen getrennt; das Lösungsmittel ließ sich durch Abdunsten über Schwefelsäure zwanglos entfernen. Es hinterblieb ein mikrokrystallinisches, chromsäure-farbiges Produkt, das folgende Eigenschaften besaß:

In Wasser leicht löslich mit rotbrauner Farbe. Diese Lösung reagierte gegen Lackmus deutlich sauer. Auf Zusatz von etwas Pyridin trat Verstärkung der Färbung ein. Verd. Natronlauge erzeugte nur bei Überschuß und Erwärmen Fällung und Zersetzung.

In Alkohol war ein älteres Präparat noch schwerer löslich als das gealterte acetondicarbonsaure Uranyl. In Isoamylalkohol wenig löslich. Unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Unter filtriertem Quecksilber-Quarzlicht zeigte weder die wäßrige noch die alkoholische Lösung Fluorescenz.

Die Lichtempfindlichkeit in der wäßrigen Lösung war geringer als die des vorher beschriebenen Salzes, jedoch immerhin noch so groß, daß es unter der Einwirkung des Sonnenlichts zur Abscheidung eines Niederschlags kam.

0,0868 g Uranylsalz gaben 0,0432 g U_3O_8 .

$(C_8H_7O_6)_2UO_2$ Ber. U 38,41 Gef. U 42,17

Uranyl-Enolverbindung des Benzoylacetons

3,2 g feingepulvertes $Ba(OH)_2 + 8 H_2O$ und 3,2 g Benzoylacetone wurden in 25 ccm destilliertem Wasser 15 Minuten erwärmt. Auf Zusatz einer Lösung von 4,2 g Uranylsulfat in 10 ccm destilliertem Wasser trat sofort orangegelbe Farbe des Gemisches auf.

Das Ganze wurde auf dem Wasserbade eingedampft und der Abdampfrückstand mit 50 ccm Alkohol (96 $\frac{0}{0}$ -ig) heiß ausgezogen. Beim langsamen Abdunsten der rotorangen Lösung schied sich das Uranylsalz in wohlausgebildeten, leuchtend roten gelben Kristallen aus. Diese wurden vom Lösungsmittel abgetrennt, mit kaltem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform mit rotgelber Farbe, unlöslich dagegen in destilliertem Wasser. Die alkoholische Lösung, mit Pyridin gekocht, erlitt keine wesentliche sichtbare Veränderung.

Unter filtriertem Quecksilber-Quarzlicht zeigten sowohl die Krystalle wie auch die alkoholische Lösung keine Fluorescenz. Nach 1-stündiger Bestrahlung der alkoholischen Lösung mit Sonnenlicht wurde kein Niederschlag erhalten.

Jedoch wurde diese durch Natronlauge oder Natriumbicarbonat unter sofortiger Aufhellung und Trübung zersetzt.

Die Uranyl-Enolverbindung krystallisiert mit 1 Mol. Äthylalkohol.

0,4572 g Uranylsalz gaben 0,2008 g U_3O_8 .

$(C_6H_5CHO = CH.CO.CH_3)_2UO_2 + 1 \text{ Mol. } C_2H_5OH$

Ber. U 37,25 Gef. U 37,31

Genf, 8^v Avenue Blanc, am 28. 9. 1940.