

Spezifische Bestimmung von Uran (und Kupfer) mit Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil)

Von Priv.-Doz. Dr. F. UMLAND
und Dipl.-Chem. K. U. MECKENSTOCK

Institut für Anorganische Chemie der T. H. Hannover

Bayer und Möllinger¹⁾ beschrieben eine empfindliche, photometrische Bestimmungsmethode für kleine Mengen Uran mit Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil) (I), die aber in vielen Fällen eine vorherige Abtrennung des Urans erfordert. Die Abtrennung kann man umgehen und Uran in einem Arbeitsgang spezifisch neben den anderen Elementen bestimmen, wenn man wie folgt arbeitet: 1. Statt in schwach saurer Lösung in der Wärme läßt man den Komplex sich in stark alkalischer ($p_H = 12,5-13$), tartrat-haltiger Wasser-Methanol(1:1)-Mischung bei Raumtemperatur bilden. 2. Zur Tarnung des Kupfers, das einen stabileren Komplex als das Uranyl-Ion bildet, wird Natrium-äthylendiamin-tetraacetat (Komplexon III) zugesetzt. Die Bildung des UO_2^{2+} -I-Komplexes wird auch durch eine 1500-fach molare Menge an Komplexon nicht beeinflusst. 3. Überschüssiges Reagens, das mit zahlreichen zweiwertigen Elementen unter Bildung intensiv gefärbter, ebenfalls löslicher, weniger stabiler Komplexe reagieren würde, wird durch Zugabe von Bleisalz weggefangen. I bildet nämlich außer den von Bayer²⁾ beschriebenen, gefärbten Komplexen der Übergangselemente unter unseren Bedingungen mit vielen Metallen, wie Pb, Be, Mg und zahlreichen dreiwertigen Metallen, auch ungefärbte Komplexe³⁾. Mit Blei entsteht zunächst eine intensiv blau gefärbte Verbindung, die sich innerhalb 10–20 sec in den farblosen Pb-I-Komplex umwandelt. Dieser ist so stabil, daß bei Gegenwart größerer Mengen Blei nur noch Kupfer schnell, Uran etwas langsamer und andere Elemente, wie Zn, Cd, Co, Ni usw., überhaupt nicht mehr mit I reagieren.

In einem 50 ml Meßkölbchen wird die 50–150 μ g Uran enthaltende Lösung mit 2 ml 0,5 m NaK-Tartrat-Lösung, 1–3 ml 0,25 m Komplexon-Lösung und 2 ml 0,008 m (ca. 0,2-proz.) methanolischer I-Lösung versetzt und mit 1 n NaOH auf $p_H = 12,5-13$ eingestellt. Dann werden 23 ml Methanol und nach 5 min 2 ml 0,01 m Bleiacetat-Lösung zugefügt. Nach 30 min wird mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt und die Extinktion im Bereich 560–590 $m\mu$ gegen uran-freie Blindlösung gemessen.

Bei Abwesenheit von Uran (und Komplexon III) kann Kupfer so spezifisch bestimmt werden.

Eingegangen am 1. April 1960 [Z 904]

¹⁾ E. Bayer u. H. Möllinger, Angew. Chem. 71, 426 [1959]. — ²⁾ E. Bayer, Chem. Ber. 90, 2325 [1957]. — ³⁾ F. Umland u. K. U. Meckenstock, Z. analyt. Chem., im Druck.

Über Jodtrifluorid JF_3 und Jodmonofluorid JF

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER
und Dipl.-Chem. E. SCHARF

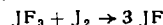
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T. H. Aachen

Im Anschluß an die Darstellung von CF_3JF_2 ¹⁾ gelang es uns, den Grundkörper dieser Verbindung, das JF_3 , zu synthetisieren:

Eine bei Raumtemperatur gesättigte Lösung von J_2 in CCl_3F wird in etwa 20 ml auf $-78^\circ C$ gekühltes CCl_3F eingetropft und gleichzeitig ein mit N_2 verdünnter F_2 -Strom (ca. 5:1) eingeleitet. Ein kräftiger, vorgekühlter, zweiter N_2 -Strom dient einmal zur gründlichen Durchmischung des Reaktionsmediums, zum anderen zur raschen Entfernung des unumgesetzten F_2 aus dem Gasraum. F_2 muß nach Beendigung des Zutropfens solange eingeleitet werden, bis die Aufschlammung, die zunächst durch Bildung von braunem JF dunkel gefärbt ist, eine rein gelbe Farbe angenommen hat. JF_3 fällt als gelber, in CCl_3F sehr wenig löslicher Niederschlag aus, der durch Tieftemperaturfiltration oder durch Abdestillieren des CCl_3F im Hochvakuum bei $-78^\circ C$ als feines Pulver gewonnen wird. Es bildet mit Pyridin ein weißes Anlagerungsprodukt, das mit dem von H. Schmidt und H. Meinert²⁾ beschriebenen $J(pyr)_2F_3$ identisch ist. JF_3 zersetzt sich langsam oberhalb $-35^\circ C$ zu JF_5 , J_2 und JF. Dieses zersetzt sich seinerseits kurz unterhalb Raumtemperatur weiter zu J_2 und JF_5 . Bei schonender Zersetzung entsteht kein Jod, sondern es bilden sich JF_5 und JF; bei Raumtemperatur zersetzt sich JF_3 sehr rasch.

Die Analyse des anfänglich ausfallenden Fluorierungsproduktes zeigt ein J:F-Verhältnis von etwa 1:1,2; ein reines JF läßt sich

hierbei jedoch nicht fassen. Es kann dagegen dargestellt werden, wenn JF_3 in CCl_3F unter kräftigem Rühren bei $-78^\circ C$ mit Jod umgesetzt wird. Hierbei entsteht ein schokoladebraunes, in CCl_3F wenig lösliches Produkt:



JF bildet mit Pyridin ein weißes, bereits von H. Schmidt³⁾ beschriebenes Anlagerungsprodukt der Formel $J(pyr)_2F$. JF zersetzt sich oberhalb $0^\circ C$ zu Jod und JF_5 .

Eingegangen am 6. April 1960 [Z 905]

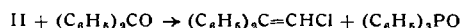
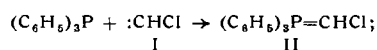
¹⁾ M. Schmeißer u. E. Scharf, Angew. Chem. 71, 524 [1959]. — ²⁾ H. Schmidt u. H. Meinert, ebenda 72, 109 [1960]. — ³⁾ H. Schmidt u. F. Meinert, ebenda 71, 126 [1959].

Triphenylphosphin-chlormethylen

Von Prof. Dr. G. WITTIG und Dipl.-Chem. M. SCHLOSSER¹⁾

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Eine Notiz über die Synthese und Abwandlung des Triphenylphosphin-dichlormethylens²⁾ veranlaßt uns zu der Mitteilung, daß wir auf Grund analoger Überlegungen gemäß:



das nach G. L. Closs und L. E. Closs³⁾ aus Methylchlorid und Butyllithium zugängliche Chlorearben I an gleichzeitig anwesendes Triphenylphosphin zu II angelagert haben, da II auf anderem Wege nicht erhalten werden konnte. Die folgende Umsetzung mit Benzophenon lieferte neben Triphenylphosphinoxyd das zu erwartende Diphenyl-vinylchlorid in 31 % Ausbeute.

Die hier gebrachte Reaktionsfolge einer Chlormethylenierung beansprucht unser Interesse lediglich für ein Synthesziel.

Eingegangen am 20. April 1960 [Z 908]

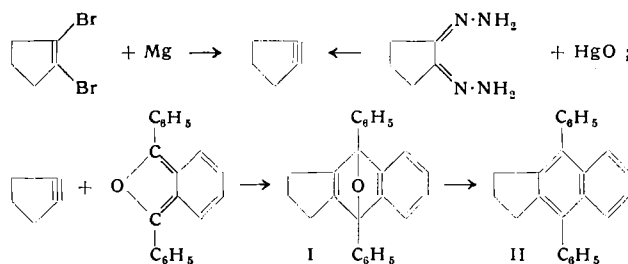
¹⁾ M. Schlosser, Dissertation (Heidelberg, 1960), S. 51/54, 103/110. — ²⁾ A. J. Speziale, G. J. Marco u. K. W. Ratts, J. Amer. chem. Soc. 82, 1260 [1960]. — ³⁾ J. Amer. chem. Soc. 81, 4996 [1959].

Über das intermediäre Auftreten von Cyclopentin

Von Prof. Dr. G. WITTIG,
Dipl.-Chem. A. KREBS und Dipl.-Chem. R. POHLKE
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Im Hinblick auf die Reaktionsweise von Dehydrobenzol gegenüber Dienen erschien das Verhalten der niedergliedrigen Cycloalkine von Interesse.

Sowohl bei Umsetzung von 1,2-Dibrom-cyclopenten¹⁾ mit Magnesium in Tetrahydrofuran als auch bei Oxydation des Cyclopentandion-bis-hydrazons-(1,2)²⁾ mit Quecksilberoxyd in Benzol in Gegenwart des besonders reaktiven 1,3-Diphenyl-isobenzofurans wurde jeweilig in 0,5-proz. Ausbeute das Diels-Alder-Addukt I vom Fp 248–250 $^\circ C$ erhalten.



Zum Strukturbeweis wurde I durch katalytische Hydrierung und anschließende Dehydratisierung in das bekannte Diphenylcyclopenteno-naphthalin (II)³⁾ vom Fp 189–190 $^\circ C$ übergeführt.

Analoge Versuche beim 6- und 7-Ring lieferten die entsprechenden Addukte des Cyclohexins und Cycloheptins in 25-proz. bzw. 35-proz. Ausbeute.

Eingegangen am 20. April 1960 [Z 909]

¹⁾ Vgl. A. Faworski u. M. F. Schostakowski, Bull. Soc. chim. France [5] 3, 1732 [1936]. — ²⁾ Vgl. N. A. Domnin u. N. S. Glebowski, Zurn. obsč. chim. 27, 656 [1957]. — ³⁾ G. Wittig u. T. Burger, Liebigs Ann. Chem., im Druck.