

[3], kann an der Entstehung dieser Endprodukte neben der Arin-Bildung eine S_N2 -Reaktion der Carboxylatgruppe nur in geringem Maße beteiligt sein.

Eingegangen am 23. Februar 1962 [Z 241]

[*] Prof. Dr. Dr. h. c. G. Wittig zum 65. Geburtstag in Verehrung und Dankbarkeit zugeeignet.

[1] Vgl. G. Wittig u. R. W. Hoffmann, Angew. Chem. 73, 435 (1961); G. Wittig u. H. F. Ebel, ebenda 72, 564 (1960); M. Stiles u. R. G. Miller, J. Amer. chem. Soc. 82, 3802 (1960).

[2] G. Köbrich, Chem. Ber. 92, 2985 (1959); vgl. H. E. Simmons, J. org. Chemistry 25, 691 (1960); J. K. Kochi, ebenda 26, 932 (1961); E. I. McNeilis, Abstr. Papers Fall Meeting Amer. chem. Soc. 1961, S. 89.

[3] R. Huisgen u. J. Sauer, Chem. Ber. 91, 1453 (1958); Angew. Chem. 72, 91 (1960); F. Scardiglia u. J. D. Roberts, J. org. Chemistry 23, 629 (1958).

Ternäre Uran(V)-oxyde [1]

Von Prof. Dr. W. Rüdorff, Dipl.-Chem. S. Kemmler und Dr. H. Leutner

Laboratorium für anorganische und analytische Chemie, Universität Tübingen [*]

Umsetzung von Uranaten(VI) mit UO_2 , gegebenenfalls in Gegenwart von UO_3 oder $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$, ergab die in Tabelle 1 aufgeführten Uran(V)-Verbindungen. Die Reaktion zwischen Zink- sowie Nickel(II)-Uranat(VI) und UO_2 führte nur zu Gemischen von U_3O_8 , $\text{UO}_{2,25}$ und $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$.

| Verbindung | Gitterkonstanten | Strukturtyp |
|--|---|----------------------------------|
| $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{U}_2\text{O}_5 = \text{LiUO}_3$ | rhomboedrisch $a = 5,90_1 \text{ \AA}$, $\alpha = 54^\circ 36'$ | Ilmenit oder LiNbO_3 |
| $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2 \text{ U}_2\text{O}_5 = \text{LiU}_2\text{O}_{5,5}$ | kubisch $a = 10,7_0 \text{ \AA}$ | CaF_2 – Überstruktur |
| $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{U}_2\text{O}_5 \sim \text{NaUO}_3$ | rhomboedrisch $a = 5,77_5 \text{ \AA}$, $b = 5,90_5 \text{ \AA}$, $c = 8,25 \text{ \AA}$ | GdFeO_3 |
| $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{U}_2\text{O}_5 = \text{KUO}_3$ | kubisch $a = 4,29_0 \text{ \AA}$ | Perowskit |
| $\text{Rb}_2\text{O}\cdot\text{U}_2\text{O}_5 = \text{RbUO}_3$ | kubisch $a = 4,32_3 \text{ \AA}$ | Perowskit |
| $\text{MgO}\cdot\text{U}_2\text{O}_5 = \text{Mg}(\text{UO}_3)_2$ | kubisch $a = 5,27_5 \text{ \AA}$ | CaF_2 |
| $\text{CdO}\cdot\text{U}_2\text{O}_5 = \text{Cd}(\text{UO}_3)_2$ | kubisch $a = 5,35_7 \text{ \AA}$ | CaF_2 |
| $2 \text{ CdO}\cdot\text{U}_2\text{O}_5 = \text{Cd}_2\text{U}_2\text{O}_7$ | rhomboedrisch $a = 10,71_5 \text{ \AA}$, $\alpha = 91^\circ 18'$ | ? |
| $2 \text{ PbO}\cdot\text{U}_2\text{O}_7 = \text{Pb}_2\text{U}_2\text{O}_7$ | kubisch $a = 11,1_8 \text{ \AA}$ | CaF_2 – Überstruktur |
| $2,5 \text{ PbO}\cdot\text{U}_2\text{O}_5 = \text{Pb}_{2,5}\text{U}_2\text{O}_{7,5}$ | rhomboedrisch $a = 11,2_0 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ 18'$ | ? |

Tabelle 1. Ternäre Uran(V)-oxyde

In der Reihe der Alkali-Uran(V)-oxyde waren bisher nur die Verbindungen Li_7UO_6 , Li_3UO_4 , Na_3UO_4 [2], LiUO_3 und NaUO_3 [1] bekannt. Von den beiden letzteren konnten jetzt die Strukturen ermittelt werden. Neu dargestellt wurden die braun-violetten Verbindungen KUO_3 und RbUO_3 , die im kubischen Perowskit-Gitter kristallisieren. Weiterhin konnte im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{U}_2\text{O}_5$ die Existenz einer kubischen Phase $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2 \text{ U}_2\text{O}_5$ nachgewiesen werden. Sie besitzt eine CaF_2 -Überstruktur mit Anionenleerstellen. Bei weiterer Erniedrigung des Li_2O -Gehaltes tritt neben der kubischen Phase eine hexagonale auf. Ihre Gitterkonstanten ($a = 6,81_5 \text{ \AA}$, $c = 4,13_0 \text{ \AA}$) sind praktisch die gleichen wie die der zwischen 400–600 °C beständigen „ U_3O_8 “-Modifikation [3], deren Sauerstoffgehalt jedoch unter dieser Zusammensetzung liegt

[4]. Da die hexagonale Phase bei gewöhnlicher Temperatur nur im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{U}_2\text{O}_5$ beobachtet wurde, ist anzunehmen, daß es sich hier um ein durch Einbau sehr geringer Mengen von Li_2O stabilisiertes U_2O_5 handelt. Bei sehr geringem Li_2O -Gehalt (1 $\text{Li}_2\text{O}:15\text{--}20 \text{ U}_2\text{O}_5$) spalten die Linien der hexagonalen Modifikation in Richtung auf die Linien der rhombischen $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ -Modifikation auf und zugleich treten im Röntgendiagramm die Linien von $\text{UO}_{2,25}$ auf.

$\text{MgO}\cdot\text{U}_2\text{O}_5$ und $\text{CdO}\cdot\text{U}_2\text{O}_5$ kristallisieren im Fluoritgitter mit statistischer Verteilung der Kationen $(\text{Me}^{\text{II}}_{0,33}\text{U}^{5+}_{0,67})\text{O}_2$. Die Cadmium-Verbindung reagiert mit weiterem CdO zu einer rhomboedrischen Phase, deren obere Phasengrenze nahe bei 2 $\text{CdO}\cdot\text{U}_2\text{O}_5$ liegt.

Im System $\text{PbO}\cdot\text{U}_2\text{O}_5$ tritt keine 1:1-Verbindung auf, dagegen existieren zwei PbO -reichere Phasen: eine kubische Phase, deren Homogenitätsbereich von etwa 1,6 $\text{PbO}\cdot\text{U}_2\text{O}_5$ bis 2,25 $\text{PbO}\cdot\text{U}_2\text{O}_5$ reicht, und eine rhomboedrische Phase mit der angenäherten Zusammensetzung 2,5 $\text{PbO}\cdot\text{U}_2\text{O}_5$.

Eingegangen am 7. März 1962 [Z 229]

[*] Prof. Dr. Dr. h. c. Georg Wittig zum 75. Geburtstag gewidmet.

[1] I. Mitteilung: W. Rüdorff u. H. Leutner, Z. anorg. allg. Chem. 292, 193 (1957).

[2] R. Scholder, Angew. Chem. 72, 120 (1960).

[3] S. Siegel, Acta crystallogr. (Copenhagen) 8, 617 (1955).

[4] H. R. Hoekstra u. S. Siegel, J. inorg. nucl. Chem. 18, 154 (1961).

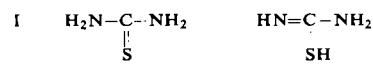
Katalytische Wirksamkeit von Thioharnstoff und Thioharnstoff-Analogen bei der Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure

Von Dr. W. Schliesser

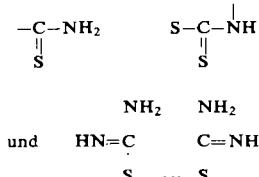
Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen am Rhein [*]

K. Huttner [1] beobachtete 1938 die Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure in Gegenwart von Thioharnstoff. Einige Patente [2] beschäftigten sich mit dieser technisch nutzbaren Isomerisierung.

Die organischen schwefel- und stickstoff-haltigen Umlagerungskatalysatoren leiten sich von tautomeren Formen des Thioharnstoffs ab.



Es sind z. B. die Thiocarbonsäureamide, Mercaptothiazoline und Formamidin-Disulfid mit ihren charakteristischen Gruppierungen



Im Zusammenhang mit der Darstellung von Fumarsäure untersuchten wir Thioharnstoff [2], Thioharnstoff-Analoga [2] und Isothioharnstoff-Verbindungen auf ihr katalytisches Verhalten gegenüber Maleinsäure bei der cis-trans-Isomerisierung in wäßriger Lösung.

Die in Tabelle 1 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen klar den Einfluß eines vorgelagerten Gleichgewichtes [3, 4] im Sinne von I als notwendige Vorstufe zur Ausbildung eines reaktiven Zustandes an der zweiten nicht an der Tautomerie beteiligten $-\text{NH}_2$ -Gruppe. Wenn im Extremfall wie bei den Substanzen 8 (Sulfat) und 9 (Hydrochlorid) neben einer