

Hochtemperaturammonolyse von Urantrichlorid und Urantetrachlorid

Von Priv.-Doz. Dr. H. J. Berthold und Dr. H. Knecht

Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz

UCl₃ und UCl₄ reagieren mit NH₃ oberhalb 350 °C unter ammonolytischer Spaltung.

UCl₃ bildet zwischen 450 und 500 °C unter Abgabe von NH₄Cl Mischungen amorpher Amidverbindungen (UNH₂Cl₂, U(NH₂)₂Cl), die bei höheren Temperaturen über kristallines Uranimid-chlorid U(NH)Cl in Urannitrid der Zusammensetzung UN_{1,73} übergehen. Das als Endprodukt zu erwartende Uranmononitrid UN wird nicht gebildet. Bei 800 °C ist die Ammonolyse bei einer Substanzmenge von etwa 1 g UCl₃ nach 15 min. beendet.

UCl₄ reagiert mit NH₃ bei etwa 450 °C unter Bildung von amorphem Uran(IV)-amid-trichlorid UNH₂Cl₃. Bei etwa 475 °C wird diese Verbindung zu kristallinem UCl₃ reduziert, das röntgenographisch nachgewiesen werden konnte. Die weitere Ammonolyse verläuft wie die des UCl₃. Hinweise für eine Reduktion von UCl₄ zu UCl₃ durch NH₃ bei höheren Temperaturen sind zuerst von Rammelsberg [1] gegeben worden.

Das zwischen 500 und 550 °C auf verschiedenen Wegen erhaltene U(NH)Cl kristallisiert im Schichtengitter des PbFCl (Raumgruppe D_{4h}²-P4/nmm) mit 2 Molekeln in der tetragonalen Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen a=3,972 ± 0,005 Å und c=6,810 ± 0,010 Å. Intensitätsrechnungen ergaben für Uran den Parameter u = 0,168 ± 0,002, für Chlor den Parameter v = 0,63 ± 0,01. Bemerkenswert ist besonders der kurze Abstand von 2,809 Å zwischen den NH₂⁻-Ionen, der auf Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der NH₂⁻-Schichten hindeutet. Weitere kürzeste Abstände sind: U³⁺-4NH₂⁻ = 2,292 Å, U³⁺-4Cl⁻ = 3,127 Å, U³⁺-1Cl⁻ = 3,146 Å. Der Chlor-Chlor-Abstand benachbarter Schichten beträgt 3,32 Å.

Die Pulveraufnahmen der chlorfreien Nitride UN_{1,73}-1,75 zeigen nur die Linien eines kubisch flächenzentrierten Gitters, wie es dem UN₂ (CaF₂-Typ) [2] zukommt. Die Gitterkonstanten entsprechen denen von Nitriden gleicher Zusammensetzung, die durch Reaktion von feinverteiltem Uran (aus UH₃) mit Stickstoff bei 350 °C oder aus UH₃ und Ammoniak bei 250 °C erhalten wurden. Zählrohrgoniometeraufnahmen lieferten einen Wert von a=5,287 ± 0,002 Å. Die für Nitride bis zur Zusammensetzung UN_{1,75} beschriebenen [2] schwachen Linien, die für eine kubisch raumzentrierte Elementarzelle mit verdoppelter Gitterkonstante sprechen (Phase des im α-Mn₂O₃-Gitter kristallisierenden UN_{1,5}=U₂N₃), wurden nicht beobachtet.

Eingegangen am 10. März 1965 [Z 932]

[1] C. Rammelsberg, Pogg. Ann. Phys. Chem. 55, 318 (1842); 56, 125 (1842).

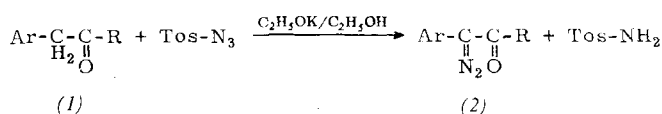
[2] R. E. Rundle, N. C. Baenziger, A. S. Wilson u. R. A. McDonald, J. Amer. chem. Soc. 70, 99 (1948).

Synthese von v-Triazolo[3,4-a]pyridinen und 1.2.3-Triazolen durch Diazogruppenübertragung mit Tosylazid [1]

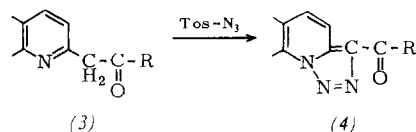
Von Dr. M. Regitz

Institut für organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

α-Arylketone der Struktur (1) reagieren mit äquimolaren Mengen Tosylazid bei -100 °C in Äthanol/Kaliumäthylat zu α-Diazoketonen (2) und Tosylamid [2].



Ersetzt man in (1) den Arylrest durch 2-Pyridyl, 6-Picoyl oder 2-Chinoyl (3), so liefert eine analoge Umsetzung in hohen Ausbeuten Triazolopyridine (4), deren Struktur mit der Elementaranalyse, dem UV- und dem IR-Spektrum (keine Diazobande) im Einklang steht.



(3)		(4)	
Heteroaromat	R	Ausb. [%]	Fp [°C]
2-Pyridyl	Phenyl	88	111–112 [3]
2-Pyridyl	tert.-Butyl	90	95–96
2-Pyridyl	n-Propyl	79	98
2-Pyridyl	2-Furyl	94	215
6-Picoyl	Methyl	84	147–148
2-Chinoyl	2-Thienyl	85	213
2-Chinoyl	Methyl	85	170
2-Chinoyl	i-Propyl	87	157–158
2-Chinoyl	Phenyl	85	167–168 [3]
2-Chinoyl	3-Pyridyl	65	208–209

Mit (3) strukturell verwandte Verbindungen, z. B. Monoanile cyclischer β-Diketone, bei denen die Azomethin-Bindung also nicht Bestandteil eines Pyridinrings ist, reagieren mit Tosylazid zu 1.2.3-Triazolen. Man tropft Tosylazid bei 20–30 °C zur äquimolaren Menge Anil in Äthanol/Kaliumäthylat (äquimolar), verdünnt nach 20 min mit Wasser und kristallisiert aus Eisessig um. Ausbeuten: 70–90%.

Eingegangen am 22. Februar 1965 [Z 924]

[1] IX. Mitteilung über Reaktionen aktiver Methylenverbindungen mit Aziden. – VIII. Mitteilung: M. Regitz u. D. Stadler, Liebigs Ann. Chem. 1965, im Druck.

[2] M. Regitz, Tetrahedron Letters 1964, 1403; Chem. Ber. 98, 1210 (1965).

[3] Vgl. E. Endres, Dissertation, Universität Saarbrücken, 1962.

Empfindlichkeit von Pyrimidinen und Purinen gegen Neutronenbestrahlung

Von Prof. Dr. A. Wacker und P. Chandra

Institut für Therapeutische Biochemie der Universität Frankfurt/Main

Pyrimidine sind gegen Röntgenstrahlen wesentlich empfindlicher als Purine; Adenin zeigt die größte Resistenz [1]. Bestrahlt man dagegen eine wässrige Lösung von Pyrimidinen und Purinen mit thermischen Neutronen, so werden die Basen in Abhängigkeit von ihrem N-Gehalt zerstört; die Purine zeigen dabei die größere Empfindlichkeit, Adenin wird am meisten zerstört:

Base [a]	Abnahme [%] der UV-Extinktion der Basen bei λ _{max} und einer Neutronen-Dosis von				N-Gehalt der Basen [%]
	0,18 × 10 ¹⁴ n	0,54 × 10 ¹⁴ n	1,62 × 10 ¹⁴ n	2,7 × 10 ¹⁴ n	
Thymin		9		45	22,2
Uracil	4	12	23	50	24,9
Azauracil	12		29		39,0
Cytosin		17			37,8
Guanin	13	57	52	93	46,3
Azaguanin	22		53		55,0
Adenin		75		97	51,8

[a] Basen-Konzentration: 50 µg/ml, in Wasser; pH = 5,6; Quarzröhrchen, Neutronenfluß 3 × 10¹¹ n/cm²sec.