

310° ohne Zersetzung und ohne zu schmelzen erhitzt werden kann. Die Verbindung besitzt ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie IX. Sie ist sehr hygroskopisch und hydrolyseempfindlich. Bei der Hydrolyse entstehen arsenige Säure, Hexamethyldisiloxan und Ammoniumchlorid.

$C_3H_{10}AsCl_2NSi$ (234.0) Ber. C 15.40 H 4.30 As 32.09 Cl 30.30 N 5.99
Gef. C 15.6 H 4.4 As 33.1 Cl 30.2 N 6.3

$(CH_3)_3Si-NH-SbCl_2$ (XI): Zu 4.6 g $SbCl_3$ läßt man langsam 4.3 g III zutropfen. Es entsteht ein feinkristalliner Niederschlag. Nach einiger Zeit gibt man 50 ccm Benzol zu und erhitzt unter Rühren auf 40–50°. Dann läßt man erkalten, filtriert unter Luftausschluß, wäscht mit Petroläther und trocknet i. Vak. Ausb. 5 g einer farblosen, kristallinen Substanz, Schmp. 192–194° (i. Vak.). Die Verbindung ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich; sie ist sehr hygroskopisch und wird durch Wasser hydrolysiert.

$C_3H_{10}Cl_2NSbSi$ (280.9) Ber. C 12.82 H 3.59 Cl 25.25 N 4.99 Sb 43.35
Gef. C 13.1 H 3.8 Cl 25.9 N 4.8 Sb 43.4

$(CH_3)_3Si-NH-BiCl_2$ (XII): Zu einer Lösung von 6 g $BiCl_3$ in 50 ccm Aceton gibt man langsam eine Lösung von 19 g III in 50 ccm Aceton. Man rührt und erwärmt auf etwa 57°. Es entsteht ein gelblicher Niederschlag, der unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 7 g einer feinkristallinen, farblosen Substanz, Schmp. 224–226° (i. Vak.). Die Verbindung ist unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, in Benzol ist sie schwer löslich. Mit Wasser tritt Hydrolyse ein, bei der basisches Wismutchlorid gebildet wird.

$C_3H_{10}BiCl_2NSi$ (368.1) Ber. C 9.79 H 2.74 Bi 56.78 Cl 19.26 N 3.81
Gef. C 9.4 H 2.6 Bi 56.9 Cl 19.9 N 3.5

GERALDO VICENTINI, MADELEINE PERRIER, WILLIAM G. R.
DE CAMARGO und J. MOACYR V. COUTINHO

Komplexe der Titanyl- und Uranylperchlorate mit Dioxan

Aus dem Departamento de Química und dem Departamento de Mineralogia e Petrografia da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras der Universität São Paulo (Brasilien)

(Eingegangen am 27. Oktober 1960)

Die Additionsverbindungen Titanylperchlorat-6-Wasser-4-Dioxan sowie Uranylperchlorat-6-Wasser-5-Dioxan werden hergestellt und durch ihre chemischen bzw. kristallographischen Eigenschaften charakterisiert.

Durch Verreiben der Hydrate von Titanyl- und Uranylperchlorat mit Dioxan wurden in quantitativer Ausbeute kristalline Verbindungen hergestellt, die nach den Analysen folgende Zusammensetzung besitzen:

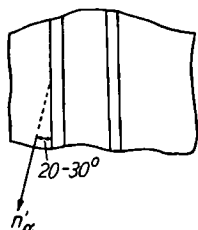
I $TiO(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O \cdot 4 C_4H_8O_2$ $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O \cdot 5 C_4H_8O_2$ II

Beide Verbindungen, hauptsächlich II, sind weniger hygroskopisch als die entsprechenden Perchlorate. Beim Erhitzen über 110° zersetzt sich das Titanylperchlorat-6-Wasser-4-Dioxan (I) explosiv.

Wäßrige Lösungen von II und von Uranylperchlorat gleicher Konzentration zeigen bei gleichem p_{H} -Wert die gleichen Absorptionsspektren (3800–4800 Å). Wäßrige Lösungen von II folgen im Bereich $1 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ m dem BEERSchen Gesetz.

MORPHOLOGIE UND OPTISCHE EIGENSCHAFTEN

Titanylperchlorat-6-Wasser-4-Dioxan (I): Bei normalen Arbeitsbedingungen wurden keine brauchbaren Formen für goniometrische Messungen gefunden. Die Kristalle zeigen doppelte Zwillingsbildung oder polysynthetische Zwillingslamellen, n'_α bildet einen Winkel von $20-30^\circ$ mit der Verwachsungsfläche (Abbild. 1).

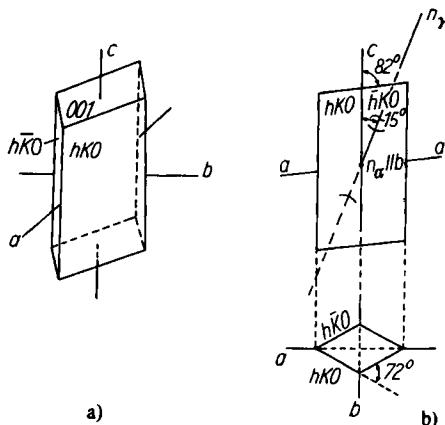


Abbild. 1. Ungefähre Lage des kleineren Brechungsindex n'_α für verzwillingte Kristalle der Verbindung I in der durch die Abbild. angegebenen Orientierung

Die durch den hygroskopischen Charakter der Substanz bedingte optische Schnellanalyse ergab deren zweiachsige positive Eigenschaften $2V_z = 50-60^\circ$. Es wurden aber außerdem noch folgende Resultate gefunden: Zweiachsig (–) mit $2V_x = 80^\circ$ und zweiachsig mit $2V = 90^\circ$, was ein Zeichen für die Unbeständigkeit der Substanz ist.

Folgende optische Konstanten wurden erhalten: Doppelbrechung $Z-X \approx 0.050$ und mittlerer Brechungsindex $Y(n_D) \approx 1.50$.

Uranylperchlorat-6-Wasser-5-Dioxan (II) ist eine kristalline Substanz, die wahrscheinlich dem monoklinen System angehört; Habitus prismatisch, in Richtung der kristallographischen c -Achse gestreckt (Abbild. 2a und 2b). Die Kristalle zeigen das



Abbild. 2. Beobachtete Flächenformen (a) und -winkel (b) für Kristalle der Verbindung II. Die Lage der Hauptbrechungsindizes n_α und n_γ wurden in Abbild. b) eingetragen

vertikale Prisma ($hk0$) und das basale Pinakoid (001). Die Winkel wurden mit Hilfe des Universaldrehtisches von Fedorov gemessen; es ergaben sich folgende Näherungswerte: $hk0/hk0 = 72 \pm 2^\circ$, $\beta = 82 \pm 2^\circ$. Optische Konstanten: Zweiachsig ($-$), maximale Doppelbrechung $Z-X$ ($n_\gamma - n_\alpha$) ≈ 0.030 ; $2V_x = 83^\circ$ (mit Hilfe des Universaldrehtisches gemessen); mittlerer Brechungsindex, nach dem Relief geschätzt, $Y(n_\beta) \approx 1.50$. Es ist wahrscheinlich, daß X (n_α -spitze Bisektrix) parallel zur kristallographischen b -Achse liegt. Die Ebene der optischen Achsen bildet mit der kristallographischen Achse c (oder Z) einen Winkel von 15° .

RÖNTGENOGRAPHISCHE MESSUNGEN

Die röntgenographischen Daten der Verbindungen I und II können den Tabellen 1 und 2 entnommen werden.

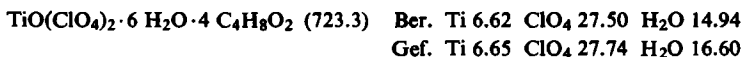
Wir danken der ROCKEFELLER FOUNDATION für die materielle Unterstützung dieser Arbeiten und Frau B. JAGLE vom Laborerapica Bristol S. A. für die Ausführung der Wasserbestimmungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Dioxan wurde nach dem von VOGEL¹⁾ angegebenen Verfahren gereinigt.

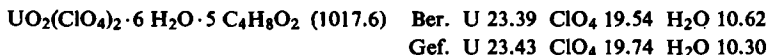
Titanylperchlorat-x-Wasser, $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, wurde nach K. F. JAHR²⁾ dargestellt, konnte aber nicht mit Aceton gewaschen werden, da die Substanz in diesem Lösungsmittel stark löslich ist.

Titanylperchlorat-6-Wasser-4-Dioxan (I) wurde durch Verreiben des vorstehenden Perchlorats mit überschüss. Dioxan erhalten. Die farblosen Kristalle wurden abfiltriert, mit Dioxan gewaschen und i. Vak. über Calciumchlorid getrocknet.



Uranylperchlorat-6-Wasser: Urantrioxyd, UO_3 , behandelte man mit der berechneten Menge Perchlorsäure (ca. 40-proz.), engte die gelbe Flüssigkeit auf dem Wasserbad stark ein und trennte nach Erkalten die ausgebildeten gelben Kristalle von der Mutterlauge. Die Substanz wurde aus wenig Wasser umkristallisiert und nach dem Filtrieren i. Vak. über konz. Schwefelsäure aufbewahrt.

Uranylperchlorat-6-Wasser-5-Dioxan (II) wurde durch Verreiben von Uranylperchlorat-6-Wasser mit überschüss. Dioxan hergestellt. Die gelblichen Kristalle wurden abfiltriert, mit Dioxan gewaschen und i. Vak. über Calciumchlorid getrocknet.



Beide Substanzen sind praktisch unlöslich in kaltem, aber gut löslich in heißem Dioxan und können ohne Wasserverlust aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert werden.

Ausführung der Analysen: Titan und Uran wurden gravimetrisch bestimmt. Zur *Perchloratbestimmung* wurde eine Lösung von etwa 1.0 g der Substanz in 10 ccm Wasser auf eine Kationenaustauschersäule (40×0.8 cm, Amberlite IR-120, H^\oplus -Form) gegeben. Die Säule wurde dann solange mit Wasser gewaschen, bis das Eluatvolumen etwa 100 ccm betrug.

¹⁾ A. I. VOGEL, A Text-Book of Practical Organic Chemistry, 175, 2nd Ed. (1951), Longmans, Green and Co. (London).

²⁾ Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939–1946 (Fiat Review), Anorg. Chem. 3, 170.

Die freigesetzte Perchlorsäure wurde mit 0.1 *n* NaOH titriert. Die *Wasserbestimmungen* wurden mit KARL-FISCHER-Reagenz³⁾ ausgeführt, die Absorptionsspektren mit dem Beckman-Spektrophotometer DU aufgenommen.

Messung der optischen und morphologischen Konstanten: Da die Kristalle sehr klein sind, wurden die Messungen des Winkels zwischen den Flächen mit Hilfe des Mikroskops, auf das ein Drehtisch mit vier Achsen (Modell Leitz) montiert war, vorgenommen. Die Zonenachse des Kristalls wurde parallel der OW-Achse des Drehtisches gelegt. Drehte man diesen, so konnte man nacheinander die Flächen vertikal stellen und den Winkel zwischen zwei Flächen ablesen. Die optischen Konstanten wurden nach den klassischen Methoden mit dem Polarisationsmikroskop Leitz AM gemessen. Die Brechungsindizes wurden nach der von LARSEN⁴⁾ beschriebenen Methode, durch Einbettung in verschiedene Flüssigkeiten, gemessen.

Tab. 1. Röntgen-Pulveraufnahme der Verbindung I

<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>
9.18	4	4.59	10	3.90	8	2.89	4
8.27	4	4.31	8	3.22	4	2.50	1
6.45	4	4.13	9	3.07	1	2.38	1
						2.14	1

Tab. 2. Röntgen-Pulveraufnahme der Verbindung II

<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>
10.53	10	5.06	5	3.24	7	2.25	4
9.03	8	4.76	5	3.07	3	2.21	1/2
8.19	8	4.55	10	2.89	2	2.13	4
6.64	8	4.29	10	2.78	2	2.03	4
6.31	8	4.05	9	2.62	2	1.974	1
5.71	6	3.72	7	2.51	2	1.935	1
5.43	6	3.44	7	2.36	1/2	1.806	1/2

³⁾ A. I. VOGEL, A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, 2nd Ed., Longmans, Green and Co., London 1955, S. 698.

⁴⁾ E. S. LARSEN und H. BERMAN, „The microscopic determination of the monopaque minerals“, U. S. G. S. Bulletin 848 [1934].