

**221. Arthur Rosenheim und Gert Trewendt:  
Komplexe Uranyl-hypophosphite<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 18. April 1922.)

Bei einer Reihe von Versuchen, die bezweckten, die Analogie der Reaktionen der unterphosphorigen Säure und Hypophosphite mit der schwefligen Säure und den Sulfiten nachzuweisen, eine Analogie, die unter anderem auch bei der Bildung von Additionsverbindungen mit Aldehyden und Ketonen zutage tritt, wurde beobachtet, daß die Hypophosphite sehr gut charakterisierte komplexe Uranylverbindungen bilden, die zum Teil vollständig den von V. Kohlschütter<sup>2)</sup> eingehend untersuchten Uranylsulfiten entsprechen. Diese Verbindungen waren um so beachtenswerter, als über die Neigung des Hypophosphit-Anions zur Komplexbildung nur wenige Beobachtungen vorliegen. Erst in den letzten Jahren haben R. F. Weinland und W. Hieber<sup>3)</sup> eine größere Anzahl komplizierter Eisen(III)-hypophosphite dargestellt. Während jene Verbindungen aber komplexe Eisenhypophosphit-Kationen enthalten, ist in den bisher dargestellten Uranylsalzen die unterphosphorige Säure ein Bestandteil komplexer Anionen.

Kohlschütter hat, abgesehen von dem kristallisierten Uranylsulfit  $\text{UO}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  und  $+ 2\frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$ , folgende vier Reihen von Alkali-uranyl-sulfiten erhalten:

1.  $\text{R}_2 [(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_3)_3]$ ,      2.  $\text{R}_2 [(\text{UO}_2)_4(\text{SO}_3)_5] + x\text{H}_2\text{O}$ ,
3.  $\text{R}_2 [(\text{U}_3\text{O}_8)_2(\text{SO}_3)_2]$ ,      4.  $\text{R}_2 [(\text{UO}_2)(\text{SO}_3)_2]$ .

Die im Folgenden beschriebenen kristallisierten Alkali-uranyl-hypophosphite entsprechen in ihrer Zusammensetzung der ersten und zweiten Verbindungsreihe, während die der dritten und vierten Reihe entsprechenden bisher in fester Form nicht isoliert wurden.

<sup>1)</sup> Aus der Dissertation von G. Trewendt. Berlin 1921 (Manuskript).

<sup>2)</sup> A. 311, 1 [1900].

<sup>3)</sup> B. 52, 731 [1919]; Z. a. Ch. 106, 15 [1919].

### Beschreibung der Versuche.

Zur Analyse wurde die unterphosphorige Säure maßanalytisch mit Permanganat bestimmt<sup>1)</sup>. Auch der Uran-Gehalt wurde maßanalytisch ermittelt, und zwar wird zu diesem Zwecke am besten eine abgewogene Menge von ca. 1 g zur Oxydation der unterphosphorigen Säure wiederholt mit konz. Salpetersäure eingedampft, dann zur Vertreibung der Salpetersäure mit etwas Schwefelsäure abgeraucht und schließlich die schwach schwefelsaure Lösung im »Jones-Reduktor«<sup>2)</sup> nach den Vorschriften von Puhlmann<sup>3)</sup> reduziert. Die erhaltene Uran(IV)sulfat-Lösung wird mit Permanganat titriert. Zur Alkali-Bestimmung wurde nach Oxydation mit Salpetersäure und Zusatz von etwas sublimiertem Eisen(III)-chlorid durch Fällung mit Ammoniak Uran und Phosphorsäure zusammen entfernt und aus dem Filtrat Alkalisulfat zur Wägung gebracht.

Versetzt man eine wäßrige Lösung von Uranylнитrat allmählich mit einer Natriumhypophosphit-Lösung, so scheidet sich ein tief gelbes Öl ab, das zu einer klebrigen, fadenziehenden Masse erstarrt, die an der Luft sehr langsam und unvollkommen kristallinisch wird. Wendet man auf 1 Mol  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  4 Mol Natriumhypophosphit an und schüttelt die Lösung mit dem zuerst ausgeschiedenen Öl bei Zimmertemperatur einige Zeit auf einer Schüttelmaschine, so geht das Öl in einen mikrokristallinen, aus kleinen Prismen bestehenden, gelben Niederschlag, der sehr wenig in Wasser löslich ist, über.

$\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ . Ber.  $\text{UO}_2$  67.55,  $\text{H}_2\text{PO}_2$  32.45.  
Gef. » 67.80, 67.50, » 32.80, 32.90, 31.90.

Bei einer anderen Darstellung wurde die Lösung von 1 Mol  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  mit 2 Mol Natriumhypophosphit versetzt und das in der Lösung ausgeschiedene Öl mit einer Lösung von 2 Mol Natriumhypophosphit und 2 Mol unterphosphoriger Säure geschüttelt. Es bildete sich auch hierbei ein mikrokristallinischer, etwas heller gelb gefärbter Niederschlag eines 3-Hydrates.

$\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ .  
Ber.  $\text{UO}_2$  59.52,  $\text{H}_2\text{PO}_2$  28.60,  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>4)</sup> 11.88.  
Gef. » 59.50, 59.80, » 28.5, 28.6, 28.75, » 12.00.

Während das Uranyl-hypophosphit praktisch in Wasser unlöslich ist, löst es sich sowohl in einem Überschuß von Natriumhypophosphit, wie in Uranylнитrat-Lösung leicht auf. Es spricht dies für Komplexbildung, und zwar scheinen sowohl kationische, wie anionische Uranyl-hypophosphit-Komplexe existenzfähig zu sein. Es wurden hier zunächst nur die letzteren untersucht.

<sup>1)</sup> A. Rosenheim und J. Pinsker, Z. a. Ch. 61, 335 [1909].

<sup>2)</sup> Chem. N. 60, 163 [1889]; Fr. 29, 597 [1890].

<sup>3)</sup> Am. Soc. 23, 685 [1901]; Am. Journ. Science 16, 229 [1903].

<sup>4)</sup> Zur Wasser-Bestimmung wurde im  $\text{CO}_2$ -Strom bei 130° entwässert.

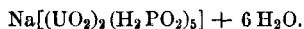
Wurde 1 Mol  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  mit einer Lösung von 4 Mol Natriumhypophosphit längere Zeit geschüttelt oder eine Lösung von 1 Mol  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$  ebenso mit einer Lösung von 6 Mol Natriumhypophosphit behandelt, so entstand eine klare Lösung, aus der sich je nach der Konzentration sofort oder nach einigem Einengen über Schwefelsäure hellgelbe feine Krystallnadeln abschieden. Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab:



Ber. Na 2.37,  $\text{UO}_2$  55.77,  $\text{H}_2\text{PO}_2$  33.51,  $\text{H}_2\text{O}$  8.35.

Gef. » 2.50, » 56.10, 56.20, » 33.5, 83.3, » 8.33.

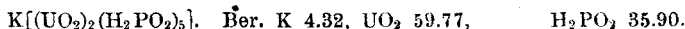
Ein 6-Hydrat derselben Verbindung wurde in kurzen Prismen erhalten, als 1 Mol  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  in einer Lösung von 3 Mol  $\text{NaH}_2\text{PO}_3$  und 3 Mol  $\text{H}_3\text{PO}_2$  gelöst wurde:



Ber.  $\text{UO}_2$  54.25,  $\text{H}_2\text{PO}_2$  32.60,  $\text{H}_2\text{O}$  10.83.

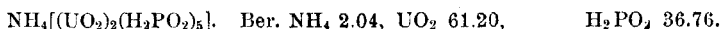
Gef. » 53.70, 53.70, » 32.80, 32.70, » 10.75.

Aus einer gemischten Lösung von 1 Mol Uranylnitrat und 6—8 Mol Kaliumhypophosphit krystallisiert beim Einengen über Schwefelsäure in schönen gelben Krusten das Kaliumsalz:



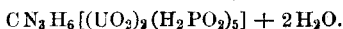
Gef. » 4.22, » 59.30, 59.79, » 35.90, 35.90.

Aus einer entsprechenden Lösung des Ammoniumhypophosphites wurde das Ammoniumsalz in hellgelben Blättchen erhalten:



Gef. » 2.18, » 61.80, 61.60, » 36.90, 36.90.

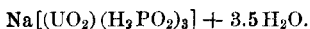
Das Guanidiniumsalz krystallisiert in zu Drusen verwachsenen Nadeln:



Ber.  $\text{CN}_3\text{H}_6$  6.37,  $\text{UO}_2$  57.29,  $\text{H}_2\text{PO}_2$  34.42,  $\text{H}_2\text{O}$  1.91.

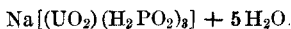
Gef. » 6.60, » 56.90, 57.30, » 34.40, » 2.19.

Aus der Lösung von 1 Mol Uranyl-hypophosphit in 6—8 Mol Natriumhypophosphit krystallisiert beim Stehen über Schwefelsäure in großen rechteckigen Platten das Natriumsalz einer anderen Reihe aus. Es wurden ein 3.5- und ein 5-Hydrat erhalten:



Ber. Na 4.17,  $\text{UO}_2$  49.06,  $\text{H}_2\text{PO}_2$  35.36,  $\text{H}_2\text{O}$  11.43.

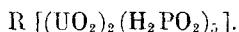
Gef. » 4.19, » 49.40, » 35.30, 35.70, » 11.0.



Ber. Na 3.98,  $\text{UO}_2$  46.76,  $\text{H}_2\text{PO}_2$  33.72,  $\text{H}_2\text{O}$  15.56.

Gef. » 3.83, » 46.9, 46.5, » 33.45, 33.80, » 15.2.

Die entsprechenden Versuche mit den anderen Alkalihypophosphiten ergaben die oben beschriebenen Salze der Reihe:



Die klaren, tiefgelben Lösungen von 1 Mol Uranyl-hypophosphit in 10 und mehr Mol Alkalihypophosphit lassen sich, ohne eine Krystallisation zu ergeben, im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz einengen. Es ist wahrscheinlich, daß die Lösungen Salze eines Anions  $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{PO}_2)_4]^{11}$  enthalten, das dem Uranylsulfit-Anion  $[\text{UO}_2(\text{SO}_3)_2]^{11}$  der vierten oben erwähnten Verbindungsreihe von Kohlschütter entspricht.

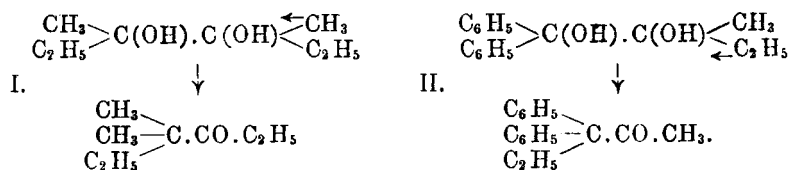
Wissenschaftl.-chem. Laborat. Berlin N.

## 222. Bertil Nybergh: Über die Wanderungsleichtigkeit und Affinitätsbeanspruchung der Äthylgruppe bei der Pinakolin-Umlagerung.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Helsingfors.]

(Eingegangen am 1. Mai 1922.)

Der Verlauf der Pinakolin-Umlagerung beruht nach früheren Ansichten hauptsächlich auf der sog. Wanderungsleichtigkeit der Radikale, in allen solchen Fällen, in welchen die Affinitätsbeanspruchung dieser Gruppen bei der Abspaltung von Wasser die Umlagerung nicht in bestimmter Richtung beeinflusst<sup>1)</sup>. Die Anschauungen über diese Wanderungsleichtigkeit sind aber noch nicht völlig geklärt, obwohl darüber bereits einiges Material vorliegt<sup>2)</sup>. Gestützt auf die Umlagerungsergebnisse einiger symmetrischer Pinakone, z. B. der des *symm.* Dimethyl-diäthyl-pinakons (I.), glaubte man früher, daß die Methylgruppe leichter wandere als ihre Homologen. Später hat jedoch Meerwein die Umlagerung des 1.1-Diphenyl-2.2-methyl-äthyl-glykols ausgeführt und dabei die Wanderung einer Äthylgruppe beobachtet (II.):



Bei der Gegenüberstellung der beiden obigen Reaktionen zieht er den Schluß, daß »von einer allgemeinen Regel über die Wanderungsleichtigkeit nicht mehr die Rede sein kann«<sup>3)</sup>.

1) bei symmetrischen Pinakonen oder wenn überhaupt nach der Wasserabspaltung verschiedene Radikale wandern können; nähere Erörterung siehe Meerwein, A. 396, 200 [1913], 419, 121 [1919].

2) vergl. z. B. die Zusammenstellung A. 396, 217 [1913].

3) A. 419, 156 [1919].