Der Versuch zeigt, daß die Überführung von I in II möglich ist. Bei der Oxydation von I bzw. dem SO_3 -Addukt von I entsteht aber nur z. T. das leicht isolierbare α -Sulfanurchlorid; zum größeren Teil entsteht eine schwerer sublimierbare, aber viel leichter hydrolysierbare Verbindung, bei der es sich vielleicht um ein isomeres Sulfanurchlorid von möglicherweise anderem Polymerisationsgrad oder dessen SO_3 -Addukt handeln könnte⁶.

Nachdem wir gesehen hatten, daß sich I zu II oxydieren läßt, versuchten wir, I durch vorsichtige Reduktion in den chlorfreien Grundkörper dieser Substanzen überzuführen. Wir versetzten dazu die Lösung von 6,7 mMol $[\text{NSCl}]_3$ in CCl_4 mit 5,0 mMol $[\text{HNS}]_4$ (V). Dabei wurde die Lösung grün und das feste $[\text{HNS}]_4$ färbte sich rotbraun. Beim Erhitzen der Lösung zum Sieden trat allmählich Rotfärbung der Lösung und Gelbfärbung des Niederschlages ein. Bei dieser Reaktion entstand Chlor. Wir trennten Niederschlag und Lösung. Aus der Lösung konnte S_4N_4 (VI) gewonnen werden. Der Rückstand bestand aus NH_4Cl und $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$; aus diesem Gemisch konnte NH_4Cl mit 70-proz. Methylalkohol herausgelöst werden. Wir fanden bei einer Erhitzungszeit von 7 min auf 4 Mol angewandtes $[\text{NSCl}]_3$ Ausbeuten von 4,3 Mol S_4N_4 und von je 1,6 Mol $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$ und NH_4Cl . Bei einer Erhitzungszeit von 180 min wurde eine Ausbeute von 2,7 Mol S_4N_4 und je 3,0 Mol $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$ und NH_4Cl gefunden. Die Versuche zeigen, daß Reaktion nach (5) möglich ist; in pyridinischer Lösung verläuft (5) sogar quantitativ.

Dabei ändert sich also die Größe des ursprünglichen Schwefelstickstoffringes (I). Die Verhältnisse werden dadurch kompliziert, daß bei Abwesenheit von Pyridin eine weitere Reaktion von VI mit HCl ⁷ besonders bei längeren Einwirkungszeiten hervortritt:

Die gesamte Umsetzung entspricht demnach bei längeren Reaktionszeiten gut der Bruttogleichung:

Es zeigt sich, daß Trithiazylchlorid sowohl zu Umsetzungen befähigt ist, bei denen sein S-N-Ring erhalten

⁶ α -Sulfanurchlorid selbst reagiert mit SO_3 bei Zimmertemperatur nicht unter Bildung eines Adduktes.

⁷ A. G. MacDiarmid, Nature [London] **164**, 1131 [1949].

bleibt, wie auch zu Umsetzungen, bei denen sich die Ringgröße ändert, die also vermutlich über S-N-Radikale verlaufen.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Über Erdalkaliuranate(VI) und ihre Reduktionsprodukte

Von Walter Rüdorff und Franz Pfitzer

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **9b**, 568–569 [1954]; eingeg. am 25. Juli 1954)

Zur Darstellung von Erdalkaliuranaten (VI) wurden Erdalkalinitrat- und Uranylinitratlösungen bekannten Gehaltes gemeinsam eingedampft und der Rückstand im O_2 -Strom bei 1000° bis 600° geglüht. Auf diesem Wege konnten außer den schon bekannten Monouranaten (VI), MeUO_4 , (Me = Mg, Ca, Sr, Ba) die Verbindungen Ca_3UO_6 , Sr_3UO_6 und Ba_3UO_6 erhalten werden. Die drei Verbindungen sind hellgelb und werden durch Wasser leicht hydrolytisch unter Bildung der normalen Uranate MeUO_4 zersetzt. Die entsprechende Mg-Verbindung läßt sich unter den angegebenen Bedingungen nicht darstellen.

Diuranate konnten nicht erhalten werden. Dagegen existieren höhere *Polyuranate*, von denen ein orangefarbenes *Magnesiumtriuranat* $\text{MgU}_3\text{O}_{10}$ und weiterhin wahrscheinlich ein Tetrauranat röntgenographisch nachgewiesen werden konnten.

Die bisher unbekannte *Struktur des* MgUO_4 ließ sich aus Debye- und Drehaufnahmen von dünnen Einkristallnadeln, die aus U_3O_8 - MgCl_2 -Schmelzen isoliert werden konnten, ermitteln. Die Verbindung kristallisiert monoklin mit $a = 9,32 \text{ KX}$, $b = 6,99 \text{ KX}$, $c = 9,28 \text{ KX}$ und $\beta = 89^\circ 29'$. Die Elementarzelle enthält 8 MgUO_4 . Die pyknometrische Dichte wurde zu 7,16 gefunden, $d_{\text{röntg.}}$ berechnet sich zu 7,168. Es treten nur Interferenzen mit $h + k = 2n$, $k + 1 = 2n$ und $h + 1 = 2n$ auf. Die Auslöschungen führen zu der Raumgruppe C_6^{2h} mit den Lagen 4c und 4d für die U-Atome:

$$1/4 \ 1/4 \ 0; \ 3/4 \ 1/4 \ 1/2; \ 3/4 \ 3/4 \ 0; \ 1/4 \ 3/4 \ 1/2; \ 1/4 \ 1/4 \ 1/2; \ 3/4 \ 1/4 \ 0; \ 3/4 \ 3/4 \ 1/2; \ 1/4 \ 3/4 \ 0.$$

Strontiumuranat, SrUO_4 , tritt in zwei Modifikationen auf. Außer der von Zachariasen¹ beschriebenen rhomboedrischen Struktur konnte bei Darstellungstemperaturen oberhalb 830° eine zweite, wahrscheinlich mit BaUO_4 isomorphe Modifikation erhalten werden.

Tribariumuranat (VI), Ba_3UO_6 , kristallisiert kubisch mit $a = 8,90 \text{ KX}$, Raumgruppe O_h^5 mit 4 Formeleinheiten pro Zelle $[(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6\text{-Typus}]$. Bei Sr_3UO_6 und noch stärker bei Ca_3UO_6 macht sich eine Deformation des kubischen Gitters bemerkbar. Kubisch sind auch die Doppelverbindungen: Ba_2SrUO_6 ($a = 8,84 \text{ KX}$), Ba_2CaUO_6 ($a = 8,69 \text{ KX}$) und Sr_2BaUO_6 ($a = 8,64 \text{ KX}$).

¹ W. H. Zachariasen, Acta crystallogr. [Kopenhagen] **1**, 282 [1948].

Die Reduktion von MgUO_4 im H_2 -Strom führt bei 1000° und darüber zu einem Gemisch von UO_2 und MgO , bei 850 – 950° dagegen zu MgO und einer Fluoritphase $(\text{MgO})_x\text{UO}_{2+x}$ mit x bis $0,45$. Durch Herauslösen des freien MgO mit NH_4Cl -Lösung konnte die Fluoritphase rein erhalten werden. Die Gitterkonstante dieser Fluoritphase sinkt von $a = 5,457 \text{ KX}$ für $\text{UO}_{2,0}$ linear mit dem Oxydationsgrad und dem MgO -Gehalt bis auf $a = 5,28 \text{ KX}$ für $(\text{MgO})_{0,45}\text{UO}_{2,45}$. Die gleiche Phase tritt beim thermischen Abbau von MgUO_4 oberhalb 900° auf.

Bariumuranat, BaUO_4 , wird oberhalb 1000° zu dunkelbraunem Bariumuranat(IV), BaUO_3 , reduziert. BaUO_3 kristallisiert im Perowskit-Gitter mit $a = 4,40 \text{ KX}$, $d_{\text{pykn.}} = 7,98$, $d_{\text{röntg.}} = 8,18$.

Bei Tribariumuranat(VI) führt die Reduktion unterhalb 1150° zu hellbraunen Präparaten mit der Zusammensetzung $\text{Ba}_3\text{UO}_{5,2}$, aus denen durch Methanol kein freies BaO herausgelöst werden kann. Bis zu dieser Zusammensetzung bleibt das Gitter des Ba_3UO_6 erhalten, jedoch wächst a mit sinkendem Oxydationsgrad bis auf $8,93 \text{ KX}$. Bei weiterer Reduktion bei etwa 1200° wird BaO ausgeschieden und ein Bariumuranat(IV) erhalten, dessen Oxydationsgrad aber stets etwas oberhalb der Zusammensetzung BaUO_3 bleibt und das wahrscheinlich noch BaO gelöst enthält.

Eine ausführliche Beschreibung der Versuche soll in der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie erfolgen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie („Fonds der Chemie“) sind wir für die Unterstützung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Darstellung von Ionenaustauschern durch Oberflächenumladungen an Silicagel

Von Hans Kautsky und Hermann Weßlau

Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg

(Z. Naturforschg. 9b, 569–570 [1954]; eingegangen am 28. Mai 1954)

Für viele Fragen der Stoff- und Energieumwandlungen an Oberflächen kann es von Nutzen sein, durchsichtige Ionenaustauscher zu haben, deren Oberflächenladung und -zusammensetzung in übersichtlicher Weise veränderbar ist. Wir haben Silicagel einmal mit sehr festhaftenden, mehrwertigen Kationen, wie Thoriumionen, positiv umgeladen, das andere Mal das positiv umgeladene Gel durch Adsorption festhaftender mehrwertiger Anionen, wie Phosphationen, negativ umgeladen. Austauschbar sind nur die an den Thoriumionen oder den Phosphationen befindlichen Gegenionen.

Dem Austausch von Wasserstoffionen des (von Metallionen befreiten) Silicagels gegen Thoriumionen liegt das Gleichgewicht

zugrunde. Die Austauschisotherme von Thoriumnitrat an Silicagel wurde gemessen. Die im Austausch gebundene Thoriummenge ist nicht nur von der Thoriumkonzentration, sondern auch vom p_{H} -Wert abhängig, der durch 2 Vorgänge bestimmt wird: durch die Hydrolyse des Thoriumnitrats und durch die Verdrängung von H-Ionen aus der Kieselsäure (1).

Beim Austausch werden nicht äquivalent 4 Wasserstoffionen durch 1 Thoriumion ersetzt, sondern nur etwa

2–3, während 1–2 Nitrationen dem Thoriumion zugeordnet bleiben. Durch Hydrolyse tauschen, beim Auswaschen des thorium-beladenen Silicagels mit Wasser, NO_3 -Ionen ihren Platz mit OH-Ionen.

Eine maximale Belegung des Silicagels mit Thoriumionen ist offensichtlich nur durch eine Herabsetzung der Wasserstoffionenkonzentration zu bewirken. Diese ist durch Herabsetzung der Hydrolyse des Thoriumnitrats in der Weise erreichbar, daß durch Zufügen von Ammoniak basische Thoriumsalze erzeugt werden ($0,1 \text{ Mol Thoriumnitrat in } 500 \text{ ml H}_2\text{O}$ [60°]); 2,5-proz. Ammoniak langsam unter Rühren hinzufügen bis $\text{NH}_3 : \text{Th} = 1 : 1$ beträgt. Nach Auffüllen auf 1 l zeigt die klare Lösung den p_{H} -Wert 3.

Zur Einstellung des Austausch-Gleichgewichtes mit dieser Lösung schlämmen wir Silicagel (50 g , Korngröße $0,1$ – $0,5 \text{ mm}$) luftfrei in ein Glasrohr auf eine Fritte und lassen die Thoriumlösung ($\sim 800 \text{ ml}$) sehr langsam (1 bis 3 ml pro Minute) durch die Schicht laufen, bis das Verhältnis der Konzentrationen (Th^{4+} und H^+) der zulaufenden und der ablaufenden Lösung 1 wird. Das ausgewaschene Gel enthält $0,35 \text{ m Mol Thoriumionen pro g Gel}$ und gibt an Wasser, selbst an schwach saures ($p_{\text{H}} 3,5$) nicht nachweisbar Thoriumionen ab (unter $10^{-6} \text{ g Thorium pro ml}$).

Das so erhaltene Oberflächen-Th-Silicat ist ein vorzüglicher Anionen-Austauscher. An Stelle der OH- oder NO_3 -Ionen werden aus verdünnten Lösungen Chromat-, Permanganat-, Helianthin- und Uraninonen unter völliger Entfärbung der Lösungen aufgenommen. Die Gele sind intensiv und beständig angefärbt. Dagegen findet nicht die geringste Anfärbung des Gels durch Methylenblau oder Trypaflavin statt; das bedeutet, daß austauschbare Wasserstoffionen des Silicagels nicht mehr vorhanden sind. Seine Oberfläche ist anscheinend lückenlos in eine Thoriumionen-Oberfläche übergeführt worden, an der allein die daran haftenden OH- oder NO_3 -Ionen gegen andere Anionen austauschbar sind.

Ganz analog der Umladung der Kieselsäure-Oberfläche durch die hochgeladenen Thoriumionen sollte man die positiv geladene Thoriumionen-Oberfläche durch hochgeladene Anionen wieder in eine negative Oberfläche umladen können, womöglich mit besseren Austauscher-Eigenschaften als die der Kieselsäure. Phosphationen erwiesen sich dafür geeignet.

In diesem Gleichgewicht spielen die OH-Ionen die gleiche Rolle wie die H-Ionen in dem Gleichgewicht (1), und deshalb gingen wir hier, nach Aufnahme der Adsorptionsisotherme, zur vollständigen Belegung der Oberfläche mit Phosphationen in gleicher Weise wie beim Thorium vor. ($0,67\text{-m. Lösung von } \text{KH}_2\text{PO}_4$, $p_{\text{H}} 4,65$, durch eine Schicht von $50 \text{ g Th-Silicagel}$ sehr langsam bis zur Gleichgewichtseinstellung durchlaufen lassen.)

Die Phosphatschicht ist durch Wasser nicht ablösbar, ihre Austauscher-Eigenschaften übertreffen bei weitem die des Silicagels. Das Phosphat-Silicagel adsorbiert ausschließlich Kationen (Metallionen, Farbstoffionen). Es handelt sich demnach um eine saubere, zusammenhängende Phosphatoberfläche, welche die Th-ionen-Ober-