

## NOTIZEN

**Neue effektive Synthesemethoden für  $\text{UCl}_5$  und  $\text{UCl}_6$** 

New Effective Methods for the Synthesis of  $\text{UCl}_5$  and  $\text{UCl}_6$

Klaus Redieß und Wolfgang Sawodny\*

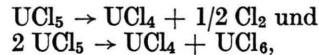
Abteilung für Anorganische Chemie  
der Universität Ulm,  
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

Z. Naturforsch. 37b, 524–525 (1982);  
eingegangen am 19. November 1981

Synthesis, Uraniumpentachloride,  
Uraniumhexachloride

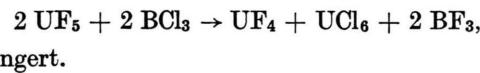
New methods are reported which allow the synthesis of pure  $\text{UCl}_5$  and  $\text{UCl}_6$  in high yields.  $\text{UCl}_5$  is obtained by chlorination of  $\text{UF}_5 \cdot 2 \text{SbF}_5$  with  $\text{BCl}_3$  at low temperatures,  $\text{UCl}_6$  by direct chlorination of  $\text{UCl}_4$  in  $\text{SbCl}_5$ .

Die bisherigen Methoden [1, 2] zur Darstellung von  $\text{UCl}_5$  sind wenig befriedigend, weil sie bei hohen Temperaturen arbeiten, bei denen das gebildete  $\text{UCl}_5$  gemäß der teilweise irreversiblen Reaktionen

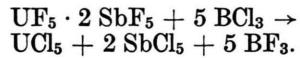


die bereits bei 100 °C eintreten, wieder zerfällt. Die zu erzielenden Ausbeuten sind daher recht gering.

Nachdem es in letzter Zeit gelungen ist, größere Mengen von  $\text{UF}_5$  aus  $\text{UF}_6$  zu gewinnen, sei es durch Reduktion mit  $\text{HBr}$  in flüssigem  $\text{HF}$  [3] oder durch Photolyse [4], schien es naheliegend zu versuchen, ob sich die für  $\text{UF}_6$  bekannte Metathese-Reaktion mit  $\text{BCl}_3$ , die zu  $\text{UCl}_6$  führt [5], auf  $\text{UF}_5$  übertragen lässt. Setzt man  $\beta\text{-UF}_5$  in reiner Form ein, so wird selbst bei –40 °C die Ausbeute wiederum durch die Nebenreaktion

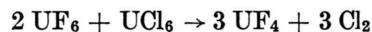


Ersetzt man jedoch das reine  $\beta\text{-UF}_5$  durch das inzwischen ebenfalls leicht zugängliche [6, 7] Addukt  $\text{UF}_5 \cdot 2\text{SbF}_5$ , so wird offensichtlich die Entstehung des thermodynamisch stabilen  $\text{UF}_4$  vermieden, und die Reaktion verläuft bei –40 °C glatt gemäß



Nach Abpumpen der flüchtigen Nebenprodukte bei 20 °C hinterbleibt reines  $\text{UCl}_5$  in quantitativer Ausbeute.

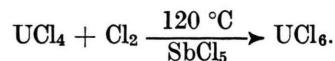
Auch die zur Darstellung des  $\text{UCl}_6$  bekannten Methoden weisen Nachteile auf. So liegt bei der bereits erwähnten Metathese-Reaktion zu Beginn ein Überschuß von  $\text{UF}_6$  vor, der gemäß



mit dem gebildeten Hexachlorid reagiert [5]. Man kann daher mit dieser Methode keine größeren Ansätze bewältigen. Jedoch entsteht selbst bei Umsatz kleiner Mengen und bei der Temperatur des schmelzenden  $\text{BCl}_3$  (–107 °C) immer  $\text{UF}_4$ , wie sich IR-spektroskopisch [8] nachweisen lässt. Auch erfordert das Arbeiten mit  $\text{UF}_6$  einen apparativen Aufwand, der nicht überall gegeben ist.

Daneben kann auch die eingangs als unerwünscht erwähnte Nebenreaktion bei der Gewinnung von  $\text{UCl}_5$ , dessen Disproportionierung in  $\text{UCl}_4$  und  $\text{UCl}_6$  bei 120–150 °C unter gleichzeitiger Sublimation bei 10<sup>–4</sup> mbar, zur Synthese von  $\text{UCl}_6$  genutzt werden [1]. Abgesehen davon, daß hierbei ohnehin nur die Hälfte der Uran-Gesamtmenge in das gewünschte Produkt übergeht, lässt sich ein Mitsublimieren des  $\text{UCl}_5$  nicht völlig vermeiden. Die deshalb notwendige anschließende Fraktionierung schränkt die Ausbeute weiter ein.

Wir haben gefunden, daß sich  $\text{UCl}_6$  bequem, schnell und in hoher Ausbeute durch direkte Chlorierung des leicht erhältlichen und handhabbaren  $\text{UCl}_4$  bei 120 °C in  $\text{SbCl}_5$  darstellen lässt, das mit  $\text{UCl}_6$  ebensowenig wie mit  $\text{UCl}_5$  eine Additionsreaktion eingeht:

**Experimenteller Teil**

$\text{UCl}_5$ : 790 mg  $\text{UF}_5 \cdot 2\text{SbF}_5$  (1,03 mmol) werden mit 2 ml  $\text{BCl}_3$  bei –40 °C unter Rühren umgesetzt. Der Beginn der Reaktion zeigt sich durch Gasentwicklung. Nach ca. 1 h ist die Umsetzung beendet. Unter Erwärmung auf Zimmertemperatur werden die flüchtigen Produkte abgezogen. Es bleiben 415 mg (0,99 mmol) reines  $\text{UCl}_5$  zurück.

$\text{UCl}_6$ : In einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr werden 30 ml  $\text{SbCl}_5$  vorgelegt und darin 3,00 g (7,89 mmol)  $\text{UCl}_4$  einge-

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Sawodny.  
0340-5087/82/0400-0524/\$ 01.00/0

tragen. Unter Rühren und Erwärmen auf 120 °C wird ein kräftiger Cl<sub>2</sub>-Strom eingeleitet. Der Verlauf der Reaktion lässt sich durch das Verschwinden des aufgeschlemmten UCl<sub>4</sub> verfolgen (UCl<sub>6</sub> ist in SbCl<sub>5</sub> löslich), sie ist nach ca. 20 min beendet. Anschlie-

ßend lässt man unter Aufrechterhaltung des Cl<sub>2</sub>-Stroms auf Zimmertemperatur abkühlen und pumpt danach das Lösungsmittel ab. Man erhält 3,52 g (7,80 mmol) reines UCl<sub>6</sub> in Form schwarzgrüner Kristalle.

- 
- [1] J. Katz und E. Rabinowitch, *The Chemistry of Uranium*, McGraw-Hill, New York 1951.
  - [2] J. Selbin, D. J. Ortego und G. Gritzner, *Inorg. Chem.* **7**, 976 (1968).
  - [3] E. Jacob, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **400**, 45 (1973).
  - [4] F. S. Becker und E. Jacob, *Angew. Chem.* **92**, 226 (1980).
  - [5] T. A. O'Donnell, D. F. Stewart und P. W. Wilson, *Inorg. Chem.* **5**, 1438 (1966).
  - [6] R. Bougon und P. Charpin, *J. Fluorine Chem.* **14**, 235 (1979).
  - [7] W. Sawodny, K. Redieß und U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **469**, 81 (1980).
  - [8] W. Krässer und H. W. Nürnberg, *Spectrochim. Acta* **26 A**, 1059 (1970).

---

Nachdruck — auch auszugsweise — nur mit schriftlicher Genehmigung des Verlages gestattet  
Satz und Druck: Allgäuer Zeitungsverlag GmbH, Kempten