

NOTIZEN

Neue effektive Synthesemethoden für UCl_5 und UCl_6

New Effective Methods for the Synthesis of UCl_5 and UCl_6

Klaus Redieß und Wolfgang Sawodny*

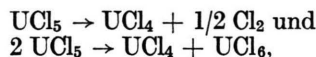
Abteilung für Anorganische Chemie
der Universität Ulm,
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

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

Synthesis, Uraniumpentachloride,
Uraniumhexachloride

New methods are reported which allow the synthesis of pure UCl_5 and UCl_6 in high yields. UCl_5 is obtained by chlorination of $\text{UF}_5 \cdot 2 \text{SbF}_5$ with BCl_3 at low temperatures, UCl_6 by direct chlorination of UCl_4 in SbCl_5 .

Die bisherigen Methoden [1, 2] zur Darstellung von UCl_5 sind wenig befriedigend, weil sie bei hohen Temperaturen arbeiten, bei denen das gebildete UCl_5 gemäß der teilweise irreversiblen Reaktionen



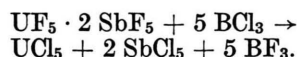
die bereits bei 100 °C eintreten, wieder zerfällt. Die zu erzielenden Ausbeuten sind daher recht gering.

Nachdem es in letzter Zeit gelungen ist, größere Mengen von UF_5 aus UF_6 zu gewinnen, sei es durch Reduktion mit HBr in flüssigem HF [3] oder durch Photolyse [4], schien es naheliegend zu versuchen, ob sich die für UF_6 bekannte Metathese-Reaktion mit BCl_3 , die zu UCl_6 führt [5], auf 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



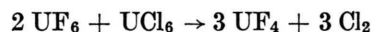
verringert.

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 UF_4 vermieden, und die Reaktion verläuft bei –40 °C glatt gemäß



Nach Abpumpen der flüchtigen Nebenprodukte bei 20 °C hinterbleibt reines UCl_5 in quantitativer Ausbeute.

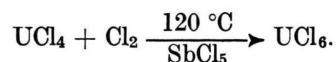
Auch die zur Darstellung des UCl_6 bekannten Methoden weisen Nachteile auf. So liegt bei der bereits erwähnten Metathese-Reaktion zu Beginn ein Überschuß von UF_6 vor, der gemäß



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 BCl_3 (–107 °C) immer UF_4 , wie sich IR-spektroskopisch [8] nachweisen läßt. Auch erfordert das Arbeiten mit UF_6 einen apparativen Aufwand, der nicht überall gegeben ist.

Daneben kann auch die eingangs als unerwünscht erwähnte Nebenreaktion bei der Gewinnung von UCl_5 , dessen Disproportionierung in UCl_4 und UCl_6 bei 120–150 °C unter gleichzeitiger Sublimation bei 10^{-4} mbar, zur Synthese von 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 UCl_5 nicht völlig vermeiden. Die deshalb notwendige anschließende Fraktionierung schränkt die Ausbeute weiter ein.

Wir haben gefunden, daß sich UCl_6 bequem, schnell und in hoher Ausbeute durch direkte Chlorierung des leicht erhältlichen und handhabbaren UCl_4 bei 120 °C in SbCl_5 darstellen läßt, das mit UCl_6 ebensowenig wie mit UCl_5 eine Additionsreaktion eingeht:

**Experimenteller Teil**

UCl_5 : 790 mg $\text{UF}_5 \cdot 2 \text{SbF}_5$ (1,03 mmol) werden mit 2 ml 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 UCl_5 zurück.

UCl_6 : In einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr werden 30 ml SbCl_5 vorgelegt und darin 3,00 g (7,89 mmol) UCl_4 einge-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Sawodny.

tragen. Unter Rühren und Erwärmen auf 120 °C wird ein kräftiger Cl₂-Strom eingeleitet. Der Verlauf der Reaktion läßt sich durch das Verschwinden des aufgeschlemmten UCl₄ verfolgen (UCl₆ ist in SbCl₅ löslich), sie ist nach ca. 20 min beendet. Anschlie-

Bend läßt man unter Aufrechterhaltung des Cl₂-Stroms auf Zimmertemperatur abkühlen und pumpt danach das Lösungsmittel ab. Man erhält 3,52 g (7,80 mmol) reines UCl₆ 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. Krasser und H. W. Nürnberg, *Spectrochim. Acta* **26 A**, 1059 (1970).

