

Franz Lux, Gernoth Wirth und Kenneth Winfield Bagnall\*)

## Uranpentabromid und $\text{UOBr}_3 \cdot 2.5 \text{ DMA}$ , eine Uran(IV)-Uran(VI)-Verbindung<sup>1,2)</sup>

Aus dem Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 4. November 1969)

Das bisher unbekannte Uranpentabromid kann in einfacher Weise durch Umsetzung von Uran oder Urantetrabromid entweder mit siedendem Brom oder mit Brom und katalytischen Mengen Acetonitril bei Raumtemperatur dargestellt werden.  $\text{UBr}_5$  ist isotyp mit  $\alpha\text{-PaBr}_5$ . Die Festkörper- und Lösungs-Elektronenspektren von  $\text{UBr}_5$  sind typische Uran(V)-Spektren, nach denen in der Lösung von  $\text{UBr}_5$  in Methylenchlorid/Bromwasserstoff oktaedrisch konfiguriertes Uran(V) vermutlich in Form von „ $\text{HUBr}_6$ “ vorliegt. Aus der Lösung von  $\text{UBr}_5$  in Aceton erhält man durch Zusatz von *N,N*-Dimethyl-acetamid (DMA)  $\text{UOBr}_3 \cdot 2.5 \text{ DMA}$ , in dem nach IR- und Elektronenspektren Uran(VI) als Uranyl und Uran(IV) vorliegen. Außerhalb des Bereiches der oxidischen Phasen und der Halogenide ist  $\text{UOBr}_3 \cdot 2.5 \text{ DMA}$  die erste Komplexverbindung, die ein Actiniden-Element in zwei verschiedenen Oxydationsstufen enthält.

### $\text{UBr}_5$ and the Uranium(IV)-uranium(VI) Compound $\text{UOBr}_3 \cdot 2.5 \text{ DMA}$ <sup>1,2)</sup>

A previous report of the preparation of uranium pentabromide could not be substantiated. The pentabromide can, however, be readily prepared by the reaction of uranium metal or uranium tetrabromide with either boiling bromine or, at room temperature, with bromine and catalytic amounts of acetonitrile.  $\text{UBr}_5$  is isostructural with  $\alpha\text{-PaBr}_5$ . In the solid state and in solution  $\text{UBr}_5$  exhibits typical uranium(V) spectra; the solution spectrum in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{HBr}$  is characteristic of uranium(V) in octahedral coordination (probably “ $\text{HUBr}_6$ ”). Dissolution of  $\text{UBr}_5$  in acetone and addition of *N,N*-dimethylacetamide (DMA) yields  $\text{UOBr}_3 \cdot 2.5 \text{ DMA}$ . The infrared and electronic spectra show that this compound contains both uranium(IV) and uranium(VI), the latter as the uranyl group. Apart from the actinide oxides and halides,  $\text{UOBr}_3 \cdot 2.5 \text{ DMA}$  is the first coordination compound containing an actinide element in two different oxidation states.

In der Chemie des Urans sind Uran(V)-Verbindungen von besonderem Interesse. Uran(V) besitzt die elektronische Grundkonfiguration  $[\text{Rn}]5f^1$ <sup>3,4)</sup>, die theoretisch relativ einfach zu behandeln und daher für die Untersuchung von Bindungsfragen

\*) Doz. Dr. F. Lux und Dipl.-Chem. G. Wirth, Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München, 8046 Garching bei München.

Prof. K. W. Bagnall, D. Sc., U. K. A. E. A., Chemistry Division, A. E. R. E., Harwell, jetzt: The University of Manchester, Department of Chemistry, Manchester, England.

1) Die Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt. Der eine von uns (F. L.) dankt dem *Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung* für die Finanzierung eines Forschungsaufenthaltes im A. E. R. E. Harwell; bei diesem Aufenthalt wurden die Untersuchungen begonnen.

2) Nachr. aus Chem. und Technik 17, 129 (1969).

3) M. J. Reisfeld und G. A. Crosby, Inorg. Chem. 4, 65 (1965).

4) P. Rigny und P. Plurien, J. of Physics and Chemistry of Solids 28, 2589 (1967).

gut geeignet ist. Die Zahl der bekannten Uran(V)-Verbindungen ist andererseits gering, da Uran(V) sehr stark zum Disproportionieren in die stabileren Oxydationsstufen Uran(IV) und Uran(VI) neigt. In wäßriger Lösung z. B. ist Uran(V) nur unter ganz speziellen Bedingungen beständig<sup>5)</sup>.

UF<sub>5</sub> und UCl<sub>5</sub> sind bekannt<sup>6)</sup>. Theoretische Abschätzungen<sup>7)</sup> ergaben, daß die Existenz von UBr<sub>5</sub> thermodynamisch möglich sein könnte. Nach schon lange zurückliegenden negativen Darstellungsversuchen<sup>8)</sup> wurde vor einiger Zeit eine Uranpentabromid-Darstellung beschrieben<sup>9)</sup>. Darauf wird am Schluß dieser Arbeit eingegangen.

Im Verlaufe von Untersuchungen über *N,N*-Dimethyl-acetamid(DMA)-Komplexe von Actinidentetrahalogeniden<sup>10)</sup> wurden bei der Einwirkung von Brom in Acetonitril auf Urantetrabromid oder von Brom in Methylenchlorid bzw. Chloroform auf UBr<sub>4</sub>·4 CH<sub>3</sub>CN<sup>11)</sup> tiefrote Lösungen<sup>12)</sup> erhalten, aus denen u. a. eine Substanz UBr<sub>4,65</sub>·4 DMA isoliert wurde<sup>12)</sup>. Später wurden auch schwarzrote Substanzen der Zusammensetzung UBr<sub>4,5-4,96</sub>·(2-3)CH<sub>3</sub>CN (Typ I) isoliert. Bei Raumtemperatur und Abwesenheit von Acetonitril reagieren Uran oder Urantetrabromid nicht mit Brom, Brom/Methylenchlorid oder Brom/Chloroform.

Durch Zusatz von Triphenylphosphinoxid (TPPO) bzw. Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) zu den roten Lösungen in Brom/Acetonitril wurden UBr<sub>5</sub>·TPPO bzw. UBr<sub>5</sub>·HMPA erhalten<sup>13)</sup>.

Acetonitril katalysiert zwar die Oxydation von Uran oder Uran(IV) mit Brom. Bei Abwesenheit von überschüssigem Brom wirkt Acetonitril jedoch reduzierend, auch wenn es in den isolierten festen Oxydationsprodukten (Typ I) gebunden ist. Überschuß von Acetonitril führt stets zu UBr<sub>4</sub>·4 CH<sub>3</sub>CN. Durch stetige Verminderung des Acetonitril-Gehaltes in den Reaktionsmischungen ergab sich schließlich folgende einfache Darstellung von Uranpentabromid, bei der die reduzierende Wirkung des Acetonitrils ausgeschaltet wird:

Man rührt Uranspäne (oder Urantetrabromid) bei Raumtemperatur in Brom unter Zusatz von etwas Acetonitril (molares Verhältnis zu Uran etwa 1:10) und wäscht das entstandene Uranpentabromid mit Brom zur Entfernung des als Zwischenverbindung gebildeten und sehr gut bromlöslichen Komplexes UBr<sub>5</sub>·CH<sub>3</sub>CN; über diese Verbindung wird an anderer Stelle eingehend berichtet.

Uranpentabromid kann auch durch Umsetzung von Uran oder Urantetrabromid mit siedendem Brom dargestellt werden. Zweckmäßig werden dabei die Ausgangsmaterialien mit trockenem Brom im Soxhlet extrahiert.

5) J. J. Katz und G. T. Seaborg, The Chemistry of the Actinide Elements, S. 176, Methuen & Co. Ltd., London 1957.

6) D. Brown, Halides of the Lanthanides and Actinides, John Wiley and Sons Ltd., London, New York, Sydney 1968.

7) S. A. Shchukarev, J. V. Vasil'kova, V. M. Drozdova und N. S. Martynova, Russian J. of Inorganic Chemistry 4, 13 (1959).

8) C. Zimmermann, Ber. dtsh. chem. Ges. 14, 1934 (1881); Liebigs Ann. Chem. 216, 1 (1883).

9) J. Prigent, Ann. Chimie 5, 81 (1960).

10) K. W. Bagnall, D. Brown, F. Lux und G. Wirth, Z. Naturforsch. 24b, 214 (1969).

11) K. W. Bagnall, D. Brown und P. J. Jones, J. chem. Soc. [London] A 1966, 1763.

12) F. Lux, Westdeutsche Chemiedozenten-Tagung Saarbrücken, 11. bis 14. April 1967.

13) D. Brown, D. G. Holah und C. E. F. Rickard, Chem. Commun. 1968, 651.

Die  $\sin^2\Theta$ -Werte aus Debye-Scherrer-Diagrammen<sup>14)</sup> des Uranpentabromids sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Debye-Scherrer-Diagramm von  $\text{UBr}_5$

$\sin^2\Theta$	geschätzte Intensität	$\sin^2\Theta$	geschätzte Intensität
0.0160	m	0.0976	s
0.0194	st—	0.1012	s
0.0269	m—	0.1238	m—
0.0432	s—	0.1514	s+
0.0639	m	0.1590	m—
0.0682	st—	0.1755	s
0.0718	ss	0.2350	ss
0.0889	s	0.2500	ss

st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach

Diese  $\sin^2\Theta$ -Werte stimmen mit den entsprechenden Werten<sup>15)</sup> für  $\alpha\text{-PaBr}_5$ <sup>16,17)</sup> überein. Mit den für  $\beta\text{-PaBr}_5$  berechneten  $\sin^2\Theta$ -Werten, die aus den Strukturdaten<sup>18)</sup> ermittelt wurden, ergibt sich keine Übereinstimmung. Uranpentabromid zeigt bei Raumtemperatur und bei 77° K kein ESR-Signal<sup>19)</sup>.

Die Elektronenspektren<sup>20)</sup> von festem Uranpentabromid (gemessen in Reflexion) sowie seiner Lösungen in Methylenchlorid, Methylenchlorid/Brom und Methylenchlorid/Bromwasserstoff zeigt Abbild. 1.

Diese Spektren sind typische Uran(V)-Spektren<sup>3,21–29)</sup>, für die eine Interpretation von einigen Autoren<sup>3,22,26,28)</sup> vorgenommen wurde. Die Spektren des festen und gelösten Uranpentabromids lassen sich in zwei Gruppen (A und B) einteilen, die folgende Unterschiede zeigen:

1. Aufspaltung der Bandengruppen um 1000 nm (Reflexion 1000–1200 nm): Große Aufspaltung im Spektrum von  $\text{UCl}_5$  in  $\text{CCl}_4$  (Spektrum Lit.<sub>1</sub><sup>28)</sup>) und in den Spektren I (1080 und 1200 nm), II und III (985 und 1088 nm): Spektrengruppe A; geringe Aufspaltung im Spektrum von  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{NUCl}_6$  in  $\text{SOCl}_2$  (Spektrum Lit.<sub>2</sub><sup>28)</sup>) und im Spektrum IV (1022 und 1072 nm): Spektrengruppe B.

2. In den Lösungsspektren ist die kürzestwellige Bande in den Spektren der Gruppe A (Lit.<sub>1</sub> (838 nm)<sup>28)</sup>, II (838 nm), III (838 nm)) gegenüber der analogen Bande in den Spektren der Gruppe B (Lit.<sub>2</sub> (868 nm)<sup>28)</sup> und IV (947 nm)) kurzwellig verschoben.

14) Herrn Dipl.-Chem. *W. Mann*, Institut für Mineralogie der Technischen Hochschule München, danken wir für die Aufnahme der Debye-Scherrer-Diagramme.

15) *D. Brown*, Privatmitteilung.

16) *A. G. Maddock* (1961). Unveröffentlichte Beobachtungen, zitiert in *D. Brown* und *A. G. Maddock*, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **17**, 332 (1963).

17) *D. Brown* und *P. J. Jones*, J. chem. Soc. [London] **A 1966**, 262.

18) *D. Brown*, *T. J. Petcher* und *A. J. Smith*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 25**, 178 (1969).

19) Herrn Dipl.-Chem. *D. Nöthe*, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Techn. Hochschule München, danken wir für die ESR-Messungen.

20) Herrn Dr. *H. A. Rohleder*, Gesellschaft für Strahlenforschung m. b. H., Neuherberg bei München, danken wir für die Unterstützung bei der Aufnahme der Elektronenspektren.

21) *R. E. Panzer* und *J. F. Suttle*, J. inorg. nuclear Chem. **20**, 229 (1961).

22) *M. J. Reisfeld* und *G. A. Crosby*, J. molecular Spectroscopy **10**, 232 (1963).

23) *R. A. Penneman*, *G. D. Sturgeon* und *L. B. Asprey*, Inorg. Chem. **3**, 126 (1964).

24) *L. B. Asprey* und *R. A. Penneman*, Inorg. Chem. **3**, 727 (1964).

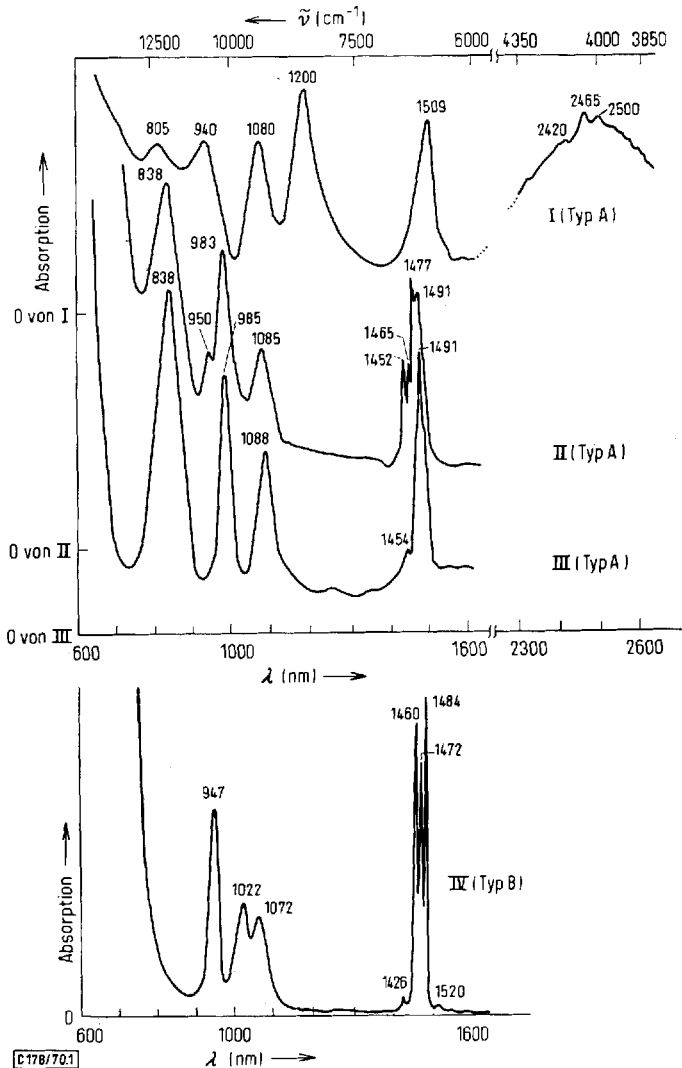
25) *K. W. Bagnall*, *D. Brown* und *J. G. H. du Preez*, J. chem. Soc. [London] **1964**, 2603.

26) *D. G. Karkaker*, Inorg. Chem. **3**, 1618 (1964).

27) *K. W. Bagnall*, *D. Brown* und *J. G. H. du Preez*, J. chem. Soc. [London] **1965**, 5217.

28) *J. Selbin*, *J. D. Ortego* und *G. Gritzner*, Inorg. Chem. **7**, 976 (1968).

29) *G. Gritzner* und *J. Selbin*, J. inorg. nuclear Chem. **30**, 1799 (1968).



Abbild. 1. Elektronenspektren von  $\text{UBr}_5$ : I in Reflexion, II in Methylenechlorid/Brom, III in Methylenechlorid (Typ A, Analoga zum  $\text{UCl}_5$ -Spektrum), IV in Methylenechlorid/Bromwasserstoff (Typ B, Analogon zum  $\text{UCl}_6$ -Spektrum)

Nach diesen spektroskopischen Resultaten liegt in der Lösung von Uranpenta-bromid in Methylenechlorid/Bromwasserstoff oktaedrisch konfiguriertes Uran(V) vor, vermutlich in Form von  $\text{HUBr}_6$ .

$\text{UBr}_5$  löst sich in Aceton unter Erwärmung und Zersetzung. Auf Zusatz von *N,N*-Dimethyl-acetamid (DMA) zur gelbgrünen Lösung kristallisiert die gelbgrüne Verbindung  $\text{UOBr}_3 \cdot 2.5 \text{ DMA}$ . Sie ändert ihre Zusammensetzung beim Umkristallisieren aus Aceton, Acetonitril und Methylenechlorid nicht. Beim Umkristallisieren aus Aceton bzw. Methylenechlorid tritt aber ein Substanzverlust durch teilweise Zersetzung ein.

Die Zersetzungsprodukte bleiben jedoch vollständig in Lösung. Die Dichromat-Titration liefert 1 Redoxäquivalent pro Uran. Das IR-Spektrum zeigt u. a. eine Bande bei 914/cm. Sie kann beim Vergleich mit den IR-Spektren von Uranyl-<sup>11,30-32</sup>), Neptunyl(VI)-<sup>31-33</sup>), Neptunyl(V)-<sup>31,33</sup>) und Oxoneptunium(V)-<sup>33</sup>) Verbindungen der Uran-Sauerstoff-Valenzschwingung zugeordnet werden. Die C=O-Valenzschwingung liegt bei 1597/cm und ist damit wie in anderen Actiniden-DMA-Komplexen<sup>10,11,34-36</sup>) gegenüber dem freien DMA<sup>34</sup>) langwellig verschoben.

Nach dem Elektronenspektrum (Reflexion) liegen in der Verbindung Uran(VI) als Uranyl und Uran(IV) vor. Dementsprechend kann die Verbindung auch aus  $\text{UO}_2\text{Br}_2$ <sup>6)</sup>,  $\text{UBr}_4$ <sup>6,37)</sup> und DMA in Methylenchlorid dargestellt werden.  $\text{UOBr}_3 \cdot 2.5 \text{ DMA}$  ist unseres Wissens außerhalb des Bereiches der oxidischen Phasen und der Halogenide<sup>38)</sup> die erste Komplex-Verbindung, in der nebeneinander zwei verschiedene Oxydationsstufen eines Actiniden-Elements vorliegen. Die  $\sin^2\Theta$ -Werte aus Röntgen-Pulveraufnahmen<sup>14)</sup> sind in Tab. 2 angegeben.

Tab. 2. Debye-Scherrer-Diagramm von  $\text{UOBr}_3 \cdot 2.5 \text{ DMA}$

$\sin^2\Theta$	geschätzte Intensität	$\sin^2\Theta$	geschätzte Intensität
0.0082	dm	0.0870	m
0.0120	st+	0.0929	s+
0.0138	s+	0.1007	s--
0.0189	m	0.1087	s--
0.0275	s--	0.1212	m-
0.0326	s	0.1284	s+
0.0401	s	0.1415	s
0.0491	dm	0.1565	s
0.0692	m	0.1733	s
0.0728	s-	0.1786	s

st -- stark, m = mittel, s -- schwach, d -- diffus

In der Lösung von  $\text{UOBr}_3 \cdot 2.5 \text{ DMA}$  in Methylenchlorid/Bromwasserstoff ist zunächst das Spektrum von  $\text{U}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ <sup>39,40)</sup> zu erkennen (Abbild. 2, Spektrum V). Nach einigen Stunden geht dieses Spektrum in das Spektrum von  $\text{U}^{\text{V}}\text{Br}_6^-$  über (Spektrum VI; analog Abbild. 1, Spektrum IV,  $\text{UBr}_5$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{HBr}$ ), das offensichtlich durch Synproportionierung aus dem  $\text{U}^{\text{VI}}$  und  $\text{U}^{\text{IV}}$  entsteht. Beim mehr-tägigen Stehenlassen einer Lösung von Urantetrabromid in Methylenchlorid/Bromwasserstoff erscheinen im Spektrum dieser Lösung ebenfalls die Banden von  $\text{U}^{\text{V}}\text{Br}_6^-$ .

Frühere Angaben von *Prigent*<sup>9)</sup> über die Darstellung von Uranpentabromid durch Umsetzung von  $\text{UO}_3$  mit  $\text{CBr}_4$  bzw.  $\text{COBr}_2$  konnten nicht bestätigt werden. *Kaufmann* und *Rohmer* haben Reaktionsprodukte, welche sie nach der Methode von *Prigent* erhielten,

30) *K. W. Bagnall, D. Brown und P. J. Jones*, J. chem. Soc. [London] A **1966**, 741.

31) *L. H. Jones und R. A. Penneman*, J. chem. Physics **21**, 542 (1953).

32) *L. H. Jones*, J. chem. Physics **23**, 2105 (1955).

33) *K. W. Bagnall und J. B. Laidler*, J. chem. Soc. [London] A **1966**, 516.

34) *K. W. Bagnall, A. M. Deane, T. L. Markin, P. S. Robinson und M. A. A. Stewart*, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1611.

35) *K. W. Bagnall, D. Brown, P. J. Jones und P. S. Robinson*, J. chem. Soc. [London] **1964**, 2531.

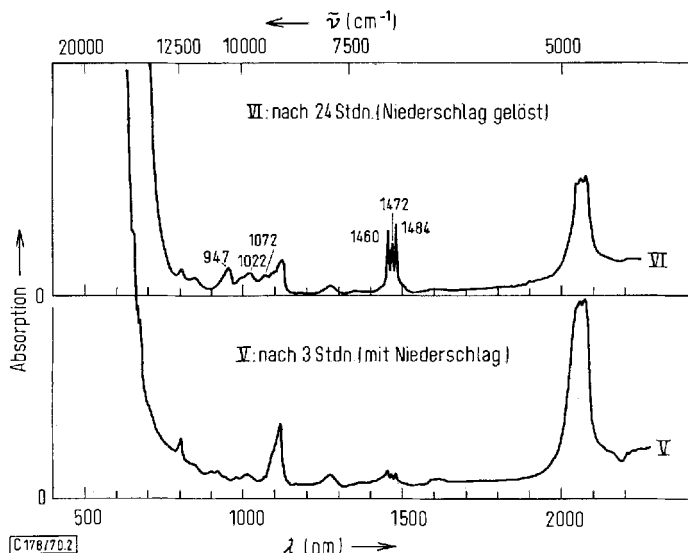
36) *A. J. Carty*, Canad. J. Chem. **44**, 1881 (1966).

37) *F. Lux und G. Wirth*, Chem. Ber., im Erscheinen.

38) *M. B. Robin und P. Day*, Advances inorg. Chem. Radiochem. **10**, 247 (1967).

39) *J. L. Ryan und C. K. Jørgensen*, Molecular Physics **7**, 17 (1963).

40) *R. A. Satten, C. L. Schreiber und E. Y. Wong*, J. chem. Physics **42**, 162 (1965).



Abbild. 2. Elektronenspektren von  $\text{UOBr}_3 \cdot 2.5 \text{ DMA}$  in Methylchlorid/Bromwasserstoff nach verschiedenen Wartezeiten: Rückbildung von Uran(V) durch Synproportionierung von Uran(IV) und Uran(VI)

spektroskopisch untersucht<sup>41)</sup>. In den beschriebenen Spektren ist jedoch keine der charakteristischen Uran(V)-Banden zu erkennen. Es werden u. a. Spektren von Uranpentabromid in Chloroform angegeben. In diesem Lösungsmittel ist  $\text{UBr}_5$  jedoch unlöslich.

### Beschreibung der Versuche

Alle Arbeitsgänge wurden unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff ausgeführt. Es wurde in Argon-Atmosphäre und unter Verwendung von absoluten Lösungsmitteln gearbeitet.

**Reinigung der Reagenzien:** Aceton wird über ausgeheiztem ( $130^\circ$ ) Molekularsieb (E. Merck, 4 Å) aufbewahrt. Acetonitril wird dreimal über Phosphorpentoxid, anschließend über Kaliumcarbonat und zum Schluß fraktioniert destilliert. Brom wird über Phosphorpentoxid aufbewahrt und vor jeder Verwendung frisch vom Phosphorpentoxid abdestilliert. Methylchlorid wird über Calciumhydrid 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann abdestilliert. Uranspäne werden mit 10m  $\text{HNO}_3$  von der Oxidschicht befreit, mit Wasser und Aceton gewaschen und i. Vak. getrocknet.

#### Darstellung von Uranpentabromid

a) **Katalytisch:** Zu etwa 2.5 g Uranspänen (ca. 10 mMol) gibt man 10–12 ccm Brom und 2–3 Tropfen (etwa 1 mMol) Acetonitril und rührt kräftig mit einem Magnetrührer. Die Mischung erwärmt sich zunächst leicht. Die Umsetzung ist in der Regel nach etwa 5 Stdn. beendet. Das gebildete Uranpentabromid wird abfiltriert, dreimal mit je 2 ccm Brom gewaschen und i. Hochvak. bis  $10^{-5}$  Torr getrocknet.  $10^{-5}$  Torr werden schnell erreicht. Längere Hochvakuumbehandlung führt zu langsamer Bromabspaltung. Die Mutterlauge, die den Komplex  $\text{UBr}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  enthält, kann ohne erneuten Acetonitrilzusatz nach Ergänzung des verbrauchten Broms zu weiteren Uranpentabromid-Darstellungen verwendet werden. Ausb. 100% (bei Verwendung der Mutterlauge als Reaktionspartner).

<sup>41)</sup> G. Kaufmann und R. Rohmer, Bull. Soc. chim. France 5, 1969 (1961).

b) *Durch Extraktion mit Brom:* Auf die Fritte (G 3) eines Soxhlet mit Heizmantel werden *Uranspäne* oder *Urantetrabromid* gegeben und bei  $55^\circ$  Heizmanteltemperatur mit *Brom* extrahiert. Das im Extraktionskolben auskristallisierte *Uranpentabromid* wird abfiltriert und i. Hochvak. bis  $10^{-5}$  Torr getrocknet. Die Extraktion eines Ansatzes von 5 g Uran dauert 5 Tage. Verunreinigungen der Ausgangsprodukte, insbesondere oxidische Verunreinigungen, bleiben auf der Fritte zurück. Man erhält daher bei diesem Verfahren unter Umständen einwandfreiere Präparate als bei der katalytischen Umsetzung, da manchmal *in* den Uranspänen geringe Verunreinigungen sind. Für das Extraktionsverfahren erübrigt sich auch eine Reinigung des eingesetzten Urans oder Urantetrabromids. Ausb. mehr als 95 %.

$UBr_5$  (637.6) Ber. Br 62.50 U 37.34 Gef. Br 62.66 U 37.35; U: Br = 1 : 4.99. Die Titration mit Dichromat ergab  $1 \pm 0.003$  Redoxäquivalente pro U entsprechend dem Übergang  $U^V \rightarrow U^{VI}$ . Die Verbindung ist schwarz, beständig gegen trockenen Sauerstoff, aber äußerst feuchtigkeitsempfindlich. Sie spaltet bei Raumtemperatur langsam Brom ab und geht bei  $150^\circ$  i. Hochvak. nach 6–8 Stdn. quantitativ in Urantetrabromid über. (Das erklärt den Mißerfolg der früheren Uranpentabromid-Darstellungsversuche<sup>8)</sup>, bei denen Urantetrabromid und Brom bis auf maximal  $230^\circ$  und damit zu hoch erhitzt wurden; prinzipiell war *Zimmermann*, wie wir jetzt wissen, auf dem richtigen Weg.) Die thermische Zersetzung des Uranpentabromids kann auch zu einer einfachen Darstellung von Urantetrabromid ausgenutzt werden<sup>37)</sup>. Uranpentabromid ist wenig löslich in Brom, unlöslich in unpolaren oder wenig polaren Lösungsmitteln wie Hexan, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform. Lösungen in Acetonitril, Aceton, Eisessig, Essigester zersetzen sich; die Unbeständigkeit nimmt in der Reihe der angegebenen Lösungsmittel zu. Verdünnte Lösungen in Methylenchlorid sind relativ haltbar. Stabil sind die Lösung in Methylenchlorid/Brom und die intensiv rotviolette Lösung in Methylenchlorid/Bromwasserstoff; im letzteren Fall dürfte das auf der Bildung von „ $HUBr_6$ “ beruhen, welches nach den oben beschriebenen spektroskopischen Befunden in dieser Lösung vorliegt.

#### $UOBr_3 \cdot 2.5 \text{ DMA}$

a) Man gibt zu 3 g  $UBr_5$  unter Kühlung (Temperatur der Reaktionsmischung nicht  $> 25^\circ$ ) 5 ccm Aceton/Methylenchlorid (1:1) und setzt anschließend unter fortdauernder Kühlung soviel *N,N-Dimethyl-acetamid* (etwa 2.5 ccm) zu, bis die Lösung gelbgrün geworden ist. Es ist ein DMA-Überschuß nötig, da ein Teil des DMA durch Bromwasserstoff blockiert wird, der durch Bromierung des Acetons entsteht. Anschließend wird rasch filtriert. Aus der Lösung fällt nach kurzer Zeit ein gelbgrünes Pulver aus, das mit  $CH_2Cl_2$  gewaschen wird, bis die Waschflauge hell gelbgrün bleibt. Nach Trocknen i. Hochvak. Ausb. 70 %.

b) Man versetzt äquimolare Mengen von  $UO_2Br_2$  und *Urantetrabromid* in Methylenchlorid mit der dreifach molaren Menge an *DMA*, wobei sich die Festkörper unter Erwärmung schnell lösen. Die gelbgrüne Lösung wird rasch filtriert. Die Weiterbehandlung erfolgt wie bei a). Ausb. 90 %.

$UOBr_3 \cdot 2.5 \text{ DMA}$  (711.6) Ber. C 16.87 H 3.16 Br 33.69 N 4.92 U 33.45  
Gef. C 16.92 H 3.19 Br 33.65 N 4.92 U 33.44