

Ammonolyse von Uranhalogeniden und Beiträge zur Chemie der Platinfluoride

Kumulative Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

am Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
(Hochschulkennziffer 1180)
vorgelegt von

M. Sc. Stefan Sebastian Rudel
aus Augsburg

Marburg (Lahn) 2019

Die Dissertation wurde am 25.06.2019 bei der Philipps-Universität Marburg eingereicht. Datum der mündlichen Prüfung: 11.09.2019

Erstgutachter: Prof. Dr. Florian Kraus
Zweitgutachter: Prof. Dr. Carsten von Hänisch

Lebenslauf

Persönliche Daten

Personenbezogene Daten wurden aus Gründen des Datenschutzes entfernt.

Bildungsweg

Personenbezogene Daten wurden aus Gründen des Datenschutzes entfernt.

Zeitschriftenartikel

- S. S. Rudel, A. J. Karttunen, M. Müller, F. Kraus, On the Quest to Complexes of NUN, the Nitrogen Analogue of the Uranyl Cation. *Submitted* **2019**.
- H. L. Deubner, S. S. Rudel, M. Sachs, C. Pietzonka, A. J. Karttunen, S. I. Ivlev, M. Müller, M. Conrad, U. Müller, F. Kraus, A Revised Structure Model for the UCl_6 Structure Type, Novel Modifications of UCl_6 and UBr_5 , and a Comment on the Modifications of Protactinium Pentabromides. *Chem. - Eur. J.* **2019**, *25*, 6402–6411.
- M. R. Buchner, N. Spang, M. Müller, S. S. Rudel, Formation and Properties of the Trichloroberyllate Ion. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 11314–11317.
- S. S. Rudel, C. Pietzonka, M. Hoelzel, F. Kraus, $[\text{UCl}_4(\text{HCN})_4]$ – a Hydrogen Cyanide Complex of Uranium Tetrachloride. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1241–1244.

- S. S. Rudel, S. A. Baer, P. Woidy, T. G. Müller, H. L. Deubner, B. Scheibe, F. Kraus, Recent Advances in the Chemistry of Uranium Halides in Anhydrous Ammonia. *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2018**, *233*, 817–844.
- S. S. Rudel, H. L. Deubner, B. Scheibe, M. Conrad, F. Kraus, Facile Syntheses of Pure Uranium(III) Halides: UF₃, UCl₃, UBr₃, and UI₃. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 323–329.
- M. R. Buchner, M. Müller, S. S. Rudel, Beryllium-Phosphan-Komplexe: Synthese, Eigenschaften und Reaktivität von (PMe₃)₂BeCl₂ und (Ph₂PC₃H₆PPh₂)BeCl₂. *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 1150–1154.
- K. Reuter, S. S. Rudel, M. R. Buchner, F. Kraus, C. von Hänisch, Crown Ether Complexes of Alkali-Metal Chlorides from SO₂. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 9607–9617.
- C. Schöttle, S. Rudel, R. Popescu, D. Gerthsen, F. Kraus, C. Feldmann, J. Treptow, Nanosized Gadolinium and Uranium – Two Representatives of High-Reactivity Lanthanide and Actinide Metal Nanoparticles. *ACS Omega* **2017**, *2*, 9144–9149.
- H. L. Deubner, S. S. Rudel, F. Kraus, A Simple Access to Pure Thorium(IV) Halides (ThCl₄, ThBr₄, and ThI₄). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 2005–2010.
- S. S. Rudel, F. Kraus, Facile Syntheses of Pure Uranium Halides: UCl₄, UBr₄ and UI₄. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 5835–5842.
- B. Scheibe, S. S. Rudel, M. R. Buchner, A. J. Karttunen, F. Kraus, A 1D Coordination Polymer of UF₅ with HCN as a Ligand. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 291–295.
- B. Scheibe, S. Lippert, S. S. Rudel, M. R. Buchner, O. Burghaus, C. Pietzonka, M. Koch, A. J. Karttunen, F. Kraus, NOUF₆ Revisited: A Comprehensive Study of a Hexafluoridouranate(V) Salt. *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 12145–12153.
- S. S. Rudel, F. Kraus, A Facile Synthesis of Pure O₂PtF₆. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 2404–2407.
- S. S. Rudel, T. G. Müller, F. Kraus, Na₂PtF₆, Its Crystal Structure, Characterization, and Ammonolysis to [Na(NH₃)₃]₂[PtF₆]. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 298–303.

- P. Woidy, A. J. Karttunen, S. S. Rudel, F. Kraus, The Reactions of TiCl_3 , and of UF_4 with TiCl_3 in Liquid Ammonia: Unusual Coordination Spheres in $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ and $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 3.5\text{NH}_3$. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 11826–11829.

Tagungsbeiträge

- *$\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2$ als Fluoridionenakzeptor in flüssigem Ammoniak*. 43. Hirschegg-Seminar Festkörperchemie **2017** Hirschegg, Österreich.
- *Chemistry of Uranium Fluorides in liquid Ammonia*. 17. Deutscher Fluortag **2016** Schmitten.
- *Steps on the Way to Nitride Formation from Uranium Halides*. 42. Hirschegg Festkörperchemiesymposium **2016** Hirschegg, Österreich.
- *Neues mit Uran(IV)-halogeniden*. 41. Hirschegg Festkörperchemiesymposium **2015** Hirschegg, Österreich.
- S. S. Rudel, M. Müller, F. Kraus, *Uranium Nitride Complexes from Liquid Ammonia*. 18. Vortragstagung der Wöhlervereinigung für Anorganische Chemie, **2016** Berlin (Posterpreis: Inorganic Chemistry Best Poster).
- S. S. Rudel, M. R. Buchner, F. Kraus, *A Facile Synthesis of Crystalline O_2PtF_6 and Studies on its Reactivity*. South African Fluorine Symposium, **2016** Cape Town, Südafrika (Posterpreis).

Patentanmeldungen

- Technische Universität München, Philipps-Universität Marburg, S. S. Rudel et al., *Preparation of Metal Fluorides and Separation Processes*, Anmeldetag: **21.03.2019**

Erklärung

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Ich versichere, dass ich meine vorgelegte Dissertation mit dem Titel

„Ammonolyse von Uranhalogeniden und Beiträge zur Chemie der Platinfluoride“

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet, sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Marburg, den

Stefan Rudel

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von November 2012 bis August 2014 an der TU München und von September 2014 bis Juni 2019 an der Philipps-Universität Marburg unter Leitung von Prof. Dr. Florian Kraus angefertigt.

Nach vielen Versuchen, diese Reaktion unter Druck in verschiedenen zu diesem Zweck konstruierten Apparaten auszuführen, sind wir zur Anwendung der gewöhnlichen kleinen Bierflaschen mit sogenanntem Patentverschluß übergegangen, welche sich als sehr zweckmäßig erwiesen.

(A. Classen und B. Zahorski 1893 über Synthesen in flüssigem Chlor bei Zimmertemperatur.^[1])

Danksagung

Mein aufrichtiger Dank gilt zuallererst meinem Doktorvater Prof. Dr. Florian Kraus für die interessante Forschung, die ich in seiner Arbeitsgruppe betreiben durfte, für die Freiheit die er mir dabei gab, auszuprobieren, was immer mich interessierte, für die stete Unterstützung, für anregende Diskussionen und nicht zuletzt für das freundschaftliche Arbeitsverhältnis.

Weiter möchte ich mich herzlich bei Prof. Dr. Carsten von Hänisch für die Übernahme des Zweitgutachtens und für die freundliche Gewährung eines Schreibplatzes in einem seiner Büros bedanken. Mein Dank gilt außerdem Prof. Dr. Andreas Seubert und Prof. Dr. Wolf-Christian Pilgrim für ihre Mitwirkung an der Prüfungskommission.

Bei meinen aktuellen und ehemaligen Kollegen Sebastian Baer, Thomas Müller, Patrick Woidy, Jascha Bandemehr, Tobias Chemnitz, Lars Deubner, Alexander Kudielka, Jochen Mogk, Georg Monsch, Matthias Müller, Malte Sachs, Michael Müller, Benjamin Scheibe, Riane Stene, Clemens Pietzonka und Steffen Zörb möchte ich mich für die freundschaftliche Zusammenarbeit und die gute Atmosphäre im Labor bedanken, für die unzähligen fachlichen und nicht fachlichen Gespräche, die Grillabende, Kaffeepausen und gemeinsame Tüfteleien im Labor. Insbesondere bedanke ich mich bei Magnus Buchner für NMR-spektroskopische Messungen, sowie Matthias Conrad und Sergei Ivlev für die Hilfe bei kristallographischen Problemen.

Ohne die Mitarbeiter der Werkstätten, Analytik- und Kristallstrukturanalyseabteilungen der TU München und der Philipps-Universität Marburg wären viele Projekte meiner Dissertation nicht möglich gewesen. Vielen Dank für die Hilfe. Darüberhinaus möchte ich mich bei Matthias Fichtl für thermogravimetrische Messungen und bei Magnus Greiwe für EDX-Analysen während meiner Zeit an der TU München bedanken und bei meinen Forschungspraktikanten Joachim Preinl, Eike Dornsiepen, Maik Assmann, Matthias Müller, Jascha Bandemehr für die Unterstützung bei Experimenten.

Danksagung

Großer Dank gebührt auch meiner Familie und meinen Freunden für ihre Unterstützung in allen Lebenslagen und für ihre Motivation in schwierigen Zeiten und besonders meiner Verlobten Kirsten für ihre unbedingte Unterstützung und Nachsicht, wenn die Arbeit Vorrang vor gemeinsamen Aktivitäten hatte. Danke für das Korrekturlesen dieser Dissertation.

Verwendete Abkürzungen

aHF	wasserfreier Fluorwasserstoff
Äq.	Äquivalente
Et	Ethyl
et al.	<i>et alii</i> - und andere
FEP	Perfluor(ethylen-propylen)-Copolymer
FKM	Fluorkautschuk
HRC	Härte Rockwell C
NL	Normliter
NS	Normschliff (Zusatz K oder H für Kern oder Hülse)
MFC	Masseflussregler
PCTFE	Polychlortrifluorethen
PE	Polyethylen
PFA	Perfluoralkoxy-Polymer
Ph	Phenylrest
ⁱ Pr	Isopropyl
PTFE	Polytetrafluorethen
py	Pyridin
RT	Zimmertemperatur
sccm	Normkubikzentimeter pro Minute
solv.	solvatisiert
TBP	Tri(<i>n</i> -butyl)phosphat
thf	Tetrahydrofuran
USP	United States Pharmacopeia, entspricht dem deutschen Arzneibuch und definiert u. a. Wägestandards
WIG	Wolfram-Inertgas (Schweißtechnik)

Kurzzusammenfassung

Durch die Relevanz von Uranmononitrid als Brennstoff für zukünftige Kernreaktoren und die vielversprechenden Eigenschaften von Uranverbindungen im Bereich der Katalyse gewann die Erforschung von Uran-Stickstoffverbindungen in den letzten 20 Jahren stark an Bedeutung. Zuletzt gerieten Uran-Element-Mehrfachbindungen in den Fokus, da nach wie vor Unklarheit über die Natur solcher Bindungen herrscht und die hohe Reaktivität von Verbindungen, die diese enthalten, auch für den präparativen Chemiker Herausforderungen bietet.

In dieser Arbeit wurden Reaktionen der Uranhalogenide in flüssigem Ammoniak untersucht. Aufgrund synthetischer Anforderungen und rechtlicher Besonderheiten in Deutschland war es zunächst nötig, Synthesemethoden zu entwickeln, die ausgehend von grundlegenden Uranverbindungen wie den Oxiden, Uranhexafluorid oder Uranmetall zu reinen und insbesondere sauerstofffreien Halogeniden führen. Für die Urantetrahalogenide wurde eine Metathesereaktion von Urandioxid mit den entsprechenden Aluminiumhalogeniden entwickelt, die *in situ* durch chemischen Transport zu Produkten in Form von großen Kristallen führt. Durch Reduktion mit Silicium wurden daraus die Trihalogenide gewonnen, wobei auch hier ein chemischer Transport zur Entfernung von Verunreinigungen genutzt wurde. Die Synthese von UBr_5 aus den Elementen wurde in einem abschmelzbaren Extraktor durchgeführt, sodass vollkommener Luftausschluss garantiert ist. Die hohe Reinheit und gute Kristallqualität der so erhaltenen Uranhalogenide ermöglichte die Neubestimmung der Kristallstrukturen von UI_3 und UBr_4 und die Entdeckung einer unbekannt Modifikation des Uranpentabromids. Reaktionen der Uranhalogenide in neutralem Ammoniak ergaben eine Reihe von Amminkomplexen, die in Form von Ammoniakaten kristallisierten. Es konnte gezeigt werden, dass Urantrihalogenide Nonaamminkomplexe, $[\text{U}(\text{NH}_3)_9]^{3+}$, bilden, während die schweren Urantetrahalogenide Dekaaamminkomplexe, $[\text{U}(\text{NH}_3)_{10}]^{4+}$ formen. Die leichteren Halogenidionen sind stärkere *Lewis*-Basen und koordinieren stärker an das Urankation, sodass hier $[\text{UCl}(\text{NH}_3)_8]^{3+}$ und $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4]$ entstehen. Durch Erhöhung des pH-Wertes konnten einzelne Stufen der Ammonolyse vom einkernigen Amidokomplex $[\text{U}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_8]^{3+}$ über den zweikernigen amidverbrückten Komplex $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]^{5+}$ und höhere Oligomere hin zu gemischtanionischen komplexen Amidnitriden anhand einer Vielzahl kris-

tallisierter Komplexverbindungen verfolgt werden. Durch Disproportionierung von Uranpentahalogeniden in Ammoniak gelang erstmals die Synthese eines Komplexes des molekularen Urandinitrids außerhalb einer Argonmatrix in Form des Ammoniakats $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\mu\text{-N})(\text{NH}_3)_5\text{U}(\mu\text{-N})\text{U}(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_8 \cdot 26\text{NH}_3$ und eines ähnlich aufgebauten Chlorids. Zudem wurde die Reaktivität der Uranhalogenide in Ammoniak hinsichtlich ihrer Hydrolyse-, Redox- und Ligandenaustauschreaktionen zum Beispiel gegen Cyanidionen untersucht, was eine Reihe von Oxo- und Cyanidokomplexen hervorbrachte. Für Darstellungsversuche von Urancyaniden wurde wasserfreier Cyanwasserstoff als Lösungsmittel etabliert, was erstmals die strukturelle Charakterisierung von Formonitrilkomplexen des Urans, $[\text{UCl}_4(\text{HCN})_4]$ und ${}^1_{\infty}[\text{UF}_{4/1}\text{F}_{2/2}(\text{HCN})_{2/1}]$ ermöglichte. Alle Verbindungen wurden kristallographisch charakterisiert, wobei Infrarot- und Ramanspektroskopie unterstützend wirkten. Teilweise kamen thermische und Elementaranalysen zum Einsatz. Essentiell für den Erfolg der Ammonolysestudien war die Entwicklung einer Apparatur zur Öffnung von Druckampullen unter Kühlung und Luftausschluss, da erst damit die meist luft- und temperaturempfindlichen Kristalle isoliert werden konnten. Für weitergehende Analysen wurden unter anderem Apparaturen zum Abfüllen von Pulverproben für die Neutronenbeugung, zur Kondensation von Gasen in Röntgenkapillaren und zur Präparation von Proben für die Ramanspektroskopie unter Kühlung konstruiert.

In einem zweiten Arbeitsgebiet wurden Fluoride des Platins untersucht. Versuche zur Darstellung eines Platinoxidfluorids führten zu einer einfachen Synthese von O_2PtF_6 in gut kristallisierter Form. Dazu wurde ein Kühlfinger zur Sublimation im Fluorstrom entwickelt. Im Rückstand der Fluorierung des kommerziell erhältlichen Platinoxidhydrats wurde Na_2PtF_6 identifiziert, welches im Anschluss gezielt synthetisiert und zur Strukturaufklärung kristallisiert werden konnte. Zudem wurden durch Reaktionen von O_2PtF_6 mit Alkalimetallfluoriden neue Hexafluoridoplatinat(V)-salze dargestellt.

Abstract

The importance of uranium mononitride as a fuel for future nuclear reactors and the promising properties of uranium compounds in regard to catalysis, caused growing interest in the research on uranium-nitrogen compounds over the past 20 years. Recently, uranium-element multiple bonds came into the focus, as the nature of such bonds remains unclear and the high reactivity of compounds, containing such bonds, makes their synthesis a challenging task for the preparative chemist.

In this thesis, reactions of the uranium halides in liquid ammonia were investigated. Synthetic requirements and a legal peculiarity, specific for Germany, made it necessary to first develop methods for the synthesis of the pure uranium halides, especially free from oxidic impurities, starting from basic materials like oxides, uranium hexafluoride or uranium metal. For the uranium tetrahalides, a metathesis reaction of uranium dioxide and the respective aluminium halide was elaborated, which by an *in situ* chemical vapor transport reaction leads to products in the form of large crystals. Silicon was found to be a proper reducing agent for these tetrahalides to prepare the uranium trihalides. A chemical transport reaction was used to remove impurities. The common synthesis of UBr_5 from the elements was conducted in a flame sealed extraction apparatus for thorough exclusion of air and moisture. The high purity and good crystal quality achieved by these methods enabled the redetermination of the crystal structures of UI_3 and UBr_4 as well as the discovery of a hitherto unknown modification of uranium pentabromide.

Reactions of uranium halides in neutral ammonia resulted in a series of ammine complexes, which crystallized in the form of ammoniates. It was shown that uranium trihalides form nonaammine complexes, $[\text{U}(\text{NH}_3)_9]^{3+}$, while the heavier uranium tetrahalides form decaammine complexes, $[\text{U}(\text{NH}_3)_{10}]^{4+}$. The lighter halide ions are stronger *Lewis* bases and coordinate stronger towards the uranium cation, such that $[\text{UCl}(\text{NH}_3)_8]^{3+}$ and $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4]$ were obtained. By increasing the pH value, single steps of the ammonolysis reaction could be observed on the basis of a variety of crystallized complex compounds, starting with the mononuclear amido complex $[\text{U}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_8]^{3+}$, followed by the dinuclear, amide-bridged complex $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]^{5+}$ and higher oligomers, towards mixed-anionic, complex amide nitrides. The disproportionation of uranium

pentahalides in liquid ammonia yielded complexes of a molecular uranium dinitride for the first time outside of an argon matrix in the form of the ammoniate $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\mu\text{-N})(\text{NH}_3)_5\text{U}(\mu\text{-N})\text{U}(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_8 \cdot 26\text{NH}_3$ and a chloride of similar molecular structure. Additionally, the reactivity of the uranium halides in liquid ammonia was investigated regarding their hydrolysis, redox and ligand exchange reactions, for example with cyanide ions. This resulted in a series of oxido and cyanido complexes. Anhydrous hydrogen cyanide was established as a solvent for the attempted synthesis of uranium cyanides, which enabled the structural characterization of formonitrile complexes of uranium, $[\text{UCl}_4(\text{HCN})_4]$ and ${}^\infty_1[\text{UF}_{4/1}\text{F}_{2/2}(\text{HCN})_{2/1}]$, for the first time. All compounds were crystallographically characterized. Infrared and Raman spectroscopy were used supplementary. In some cases, thermal and elemental analyses were applied. The development of an apparatus for opening pressurized glass ampoules under cooling and strict exclusion of moisture and air was crucial for the successful study of the ammonolysis studies. Without this tool, the isolation of the mostly air and temperature sensitive crystals was not possible. For further analyses several pieces of glassware had to be designed, such as tools for the charging of cuvettes for neutron diffraction using *schlenk* technique, for the condensation of gases into X-ray capillaries and for the preparation of samples for Raman spectroscopy under cooling.

A second field of research covered the fluorides of platinum. An attempt to synthesize a platinum oxidefluoride led to a facile synthesis of O_2PtF_6 in well crystallized form. For this purpose, a cooling finger for the sublimation in a stream of fluorine was developed. The residue of the fluorination of commercially available platinum oxide hydrate contained Na_2PtF_6 , which was subsequently synthesized in a pure state and crystallized for the elaboration of its crystal structure. Additionally, novel hexafluoridoplatinate(V) salts were synthesized by reactions of O_2PtF_6 with alkali metal fluorides.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	25
1.1	Anfänge der Uranchemie	25
1.2	Uran – Vorkommen und Gewinnung	26
1.3	Technisch relevante Uranverbindungen	30
1.4	Radioaktivität des Urans	33
1.4.1	Zerfallsreihen	33
1.4.2	Kernspaltung	35
1.5	Aktuelle Entwicklung der Kernenergietechnik	36
1.6	Urannitrid als Kernbrennstoff	39
1.6.1	Eigenschaften von Urannitrid	39
1.6.2	Herstellung von UN und nitridbasiertem Kernbrennstoff	42
1.6.3	Recycling von nitridbasiertem Kernbrennstoff	45
1.7	Renaissance der Uranchemie	46
1.8	Flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel	48
1.9	Fluorchemie	56
1.9.1	Die Anfänge der Fluorchemie	56
1.9.2	Platinfluoride und die Oxidation von Sauerstoff und Edelgasen	58
2	Arbeitsmethoden	61
2.1	Arbeiten unter Luftausschluss	61
2.1.1	Schutzgasanlage	61
2.1.2	Gasreinigung	64
2.1.3	Handschuhkasten	66
2.1.4	Arbeitsweise	67
2.1.5	Reaktionsgefäße	68
2.1.6	Verwendete Schliffette	69
2.2	Arbeiten mit verflüssigten Gasen	70
2.2.1	Anlage zum Arbeiten mit Ammoniak	70
2.2.2	H-Rohre	72
2.2.3	Ammoniakextraktor	74
2.2.4	Arbeiten in Druckgefäßen	75
2.2.5	Bombenrohrknacker	83

2.2.6	Zugabe definierter Mengen O ₂ oder H ₂ O zu NH ₃	87
2.2.7	Elektrolyse in NH ₃	87
2.3	Arbeiten mit elementarem Fluor und flüchtigen Fluoriden	88
2.3.1	Fluorierungsöfen	89
2.3.2	Anlage zum Arbeiten mit Fluor	92
2.3.3	Anlage zum Arbeiten mit Fluorwasserstoff	93
2.3.4	Gefäße für Reaktionen mit Fluoriden	94
2.3.5	Passivierung	96
2.3.6	UV-Reaktor	97
2.3.7	Kühlfinger für Fluoröfen	98
2.3.8	Fluorofen-Transferapparatur	99
2.4	Arbeiten bei hohen Temperaturen	100
2.4.1	Rohröfen	100
2.4.2	Metallampullen	101
2.5	Arbeiten im Hochvakuum	103
2.5.1	Hochvakuumpumpstand	103
2.5.2	Druckmessung	105
2.6	Chemischer Transport	107
2.6.1	Grundprinzipien des chemischen Transports	107
2.6.2	Transportampullen	108
2.6.3	Berechnung der Ansatzgröße	110
2.7	Glasbearbeitung	110
2.8	Wägung	111
2.9	Darstellung und Reinigung wichtiger Edukte	112
2.9.1	Kugel-Sublimationsrohr für BeCl ₂	112
2.9.2	Reinigung der Aluminiumhalogenide	114
2.9.3	Reinigung und Portionierung von Bortrichlorid und -bromid	115
2.9.4	Reinigung von Brom	117
2.9.5	Reinigung von Iod	117
2.9.6	Darstellung und Reinigung von Cyanwasserstoff	117
2.9.7	Reinigung von Kaliumcyanid	120
2.9.8	Darstellung von Ozon	120
2.9.9	Reduktion mit Wasserstoff	121
2.9.10	Darstellung von Uranhydrid	121

2.9.11	Darstellung von Uranpulver	122
2.9.12	Synthese von Urantrioxid	122
2.9.13	Synthese von Urandioxid	122
2.9.14	Reinigung von Quecksilber	123
3	Analytik	125
3.1	Kristallstrukturanalyse	125
3.1.1	Einkristall-Röntgendiffraktometrie	125
3.1.2	Pulver-Röntgendiffraktometrie	129
3.1.3	Pulver-Neutronendiffraktometrie	133
3.2	Infrarotspektroskopie	135
3.3	Ramanspektroskopie	136
3.4	Thermogravimetrie	137
3.5	Elementanalytik	137
3.5.1	Probenpräparation	137
3.5.2	Atomemissionsspektroskopie (AES)	138
3.5.3	Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX)	138
3.5.4	Halogenidbestimmung	138
4	Uranhalogenide	141
4.1	Motivation und Zielsetzung	141
4.1.1	Synthese der Uranhalogenide	141
4.1.2	Reaktionen der Uranhalogenide in flüssigem Ammoniak	144
4.2	Kumulativer Teil	155
4.2.1	Facile syntheses of pure uranium halides: UCl_4 , UBr_4 and UI_4	155
4.2.2	Facile Syntheses of pure Uranium(III) Halides: UF_3 , UCl_3 , UBr_3 , and UI_3	157
4.2.3	A Revised Structure Model for the UCl_6 Structure Type, Novel Modifications of UCl_6 and UBr_5 , and a Comment on the Modifications of Protactinium Pentabromides	159
4.2.4	$[\text{UCl}_4(\text{HCN})_4]$ – a hydrogen cyanide complex of uranium tetra- chloride	161
4.2.5	A 1D Coordination Polymer of UF_5 with HCN as a Ligand . .	163
4.2.6	Nanosized Gadolinium and Uranium – Two Representatives of High-Reactivity Lanthanide and Actinide Metal Nanoparticles	165

4.2.7	Recent advances in the chemistry of uranium halides in anhydrous ammonia	167
4.2.8	On the Quest to Complexes of $N\equiv U\equiv N$, the Nitrogen Analogue of the Uranyl Cation	170
4.3	Nicht publizierte Ergebnisse zu Urannitriden	173
4.3.1	Experimentalteil	173
4.3.2	Diskussion	180
4.4	Zusammenfassung	195
4.5	Ausblick	203
5	Platinmetallfluoride	207
5.1	Motivation und Zielsetzung	207
5.1.1	Untersuchungen zu Platinoxidfluoriden	207
5.1.2	Synthese und Charakterisierung von Na_2PtF_6	208
5.2	Kumulativer Teil	209
5.2.1	Na_2PtF_6 , its Crystal Structure, Characterization, and Ammonolysis to $[Na(NH_3)_3]_2[PtF_6]$	209
5.2.2	A Facile Synthesis of Pure O_2PtF_6	210
5.3	Nicht publizierte Ergebnisse zu Platinfluoriden	213
5.3.1	Experimentalteil	213
5.3.2	Diskussion	216
5.4	Zusammenfassung und Ausblick	224
6	Literatur	225
7	Abdrucke der Publikationen	255
7.1	Facile syntheses of pure uranium halides: UCl_4 , UBr_4 and UI_4	257
7.2	Facile Syntheses of pure Uranium(III) Halides: UF_3 , UCl_3 , UBr_3 , and UI_3	269
7.3	A Revised Structure Model for the UCl_6 Structure Type, Novel Modifications of UCl_6 and UBr_5 , and a Comment on the Modifications of Protactinium Pentabromides	281
7.4	$[UCl_4(HCN)_4]$ – a hydrogen cyanide complex of uranium tetrachloride	307
7.5	A 1D Coordination Polymer of UF_5 with HCN as a Ligand	315

7.6	Nanosized Gadolinium and Uranium – Two Representatives of High-Reactivity Lanthanide and Actinide Metal Nanoparticles	331
7.7	Recent advances in the chemistry of uranium halides in anhydrous ammonia	343
7.8	On the Quest to Complexes of $N\equiv U\equiv N$, the Nitrogen Analogue of the Uranyl Cation	373
7.9	Na_2PtF_6 , its Crystal Structure, Characterization, and Ammonolysis to $[Na(NH_3)_3]_2[PtF_6]$	407
7.10	A Facile Synthesis of Pure O_2PtF_6	415
8	Anhang	423
8.1	Tabellen zu Ammoniak als Lösungsmittel	423
8.2	Betriebsanweisung für HCN	427
8.3	Kristallographische Daten und Atomkoordinaten der Verbindungen aus Abschnitt 4.3	443
8.3.1	$[U_3(\mu-NH_2)_6(NH_3)_{15}][U_4(\mu-NH_2)_8(\mu_4-N)(NH_3)_{12}]Br_{11} \cdot 15.23 NH_3$	443
8.3.2	$[U_4(\mu-NH_2)_8(\mu_4-N)(NH_3)_{12}]I_5 \cdot 6 NH_3$	452
8.3.3	$[U_4(\mu-NH_2)_8(\mu_4-N)(NH_3)_{12}]Cl_5 \cdot xNH_3$	457
8.3.4	$[U_6(\mu-NH_2)_{12}(\mu_4-N)_2(NH_3)_{18}]I_6 \cdot xNH_3$	462
8.3.5	$Rb_2[U(NH_2)_6]$	464

1 Einleitung

1.1 Anfänge der Uranchemie



Abbildung 1.1. Martin Heinrich Klaproth. Gravur von A. Tardieu nach einem Portrait von E.-S. Henne.^[2]

Uran wurde erstmals 1789 von *Martin Heinrich Klaproth* aus Pechblende isoliert und als neues Element erkannt, welches er nach dem kurz zuvor entdeckten Planeten Uranus benannte.^[3] Damit war die Theorie widerlegt, es handle sich bei dem auch Eisenpecherz genannten Mineral um eine Verbindung aus Eisen und Wolfram oder um ein Zink Erz. Zudem konnte *Klaproth* zeigen, dass auch der grüne Glimmer aus Johanngeorgenstadt (Torbernit) neben Kupfer ebenfalls das neu entdeckte Element enthält. Das zunächst Uranit genannte Element wurde aufgrund seines Glanzes und seiner Sprödigkeit als Halbmetall eingeordnet und galt als leicht darzustellen – etwa durch Reduktion mit Kohle, Wasserstoff, oder auch durch Zersetzung seines Oxalats.^[4]

Es dauerte 50 Jahre, bis *Eugène-Melchior Péligot* im Jahr 1842 zeigen konnte, dass *Klaproth* und andere Chemiker wie *Berzelius* eigentlich das Urandioxid isoliert hatten, welches sich nur sehr schwer weiter reduzieren lässt.^[4] *Péligot* gelang es, Uranoxid in Gegenwart von Kohlenstoff zum Urantetrachlorid zu chlorieren. Das dabei gebildete Kohlenstoffdioxid und Unstimmigkeiten bei der Analyse des Produkts, die sich nur durch Annahme einer kleineren Atommasse für Uran erklären ließen, veranlassten ihn das Chlorid mit Kalium zu reduzieren, wobei das Metall erhalten wurde. Er gab ihm den französischen Namen „Uranium“ und bezeichnete die Verbindungen des bis dahin für Uran gehaltenen Oxids als „Uranyl“-salze.



Abbildung 1.2. Eugène-Melchior Péligot. Gemälde von G. F. Tournachon.^[5]

Bis zur Entdeckung des Radiums 1898 durch *Marie* und *Pierre Curie*^[6] wurde Uran nur für die Herstellung grünlicher Gläser und orangefarbener Porzellan glasuren verwendet. Danach diente es vor allem als Quelle für Radium, welches zur Herstellung

von leuchtender Radiumfarbe benötigt wurde.^[7] Die Chemie des Urans steckte also noch in den Kinderschuhen als im Jahr 1939 die Kernspaltung durch *Otto Frisch*, *Lise Meitner*, *Otto Hahn* und *Fritz Strassmann* entdeckt wurde.^[8–10] Schon 1940 war jedoch klar, dass Uran-235 das spaltbare Isotop darstellt und es wurde vermutet, dass Uran-238 durch langsame Neutronen zum bis dahin noch unbekanntem Plutonium-239 umgewandelt werden kann, welches seinerseits wiederum durch schnelle Neutronen spaltbar sein sollte.^[11] Nachdem erkannt wurde, dass dieses für Bomben mit bis dahin nicht gekannter Kraft genutzt werden könnte, erfuhr die Uranchemie neben der eng damit verknüpften Kernphysik immensen Ansturm im über zwei Milliarden Dollar teuren Manhattan Project zum Bau einer Atombombe. In der Folge war die erforschte Chemie des Urans über lange Zeit eng an dessen kerntechnische Nutzung geknüpft, also an die Reaktionen und physikochemischen Eigenschaften, die zur Gewinnung, Anreicherung, Brennelementherstellung, Wiederaufarbeitung und Entsorgung genutzt werden konnten. Ein großer Teil dieser Arbeiten wird in mehreren Bänden von *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie* und in *The Chemistry of Uranium* zusammengefasst.^[12–14] Auf neuere Arbeiten bis zum Jahr 2006 erstreckt sich *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*.^[7]

1.2 Uran – Vorkommen und Gewinnung

Uran ist ubiquitär auf der Erde verteilt: So befinden sich im Mittel $3.3 \mu\text{g}$ Uran in einem Liter Meerwasser. Deutsche Böden enthalten je nach Bodenart im Mittel 1.0 bis 6.2 mg/kg und das Grundwasser zwischen 0.5 und $14.9 \mu\text{g/L}$ Uran, wobei $10 \mu\text{g/L}$ als Grenzwert für Trinkwasser gelten.^[15] Auch in Stein- und Braunkohle sind im Mittel 1.3 ppm Uran (und etwa die 2.5-fache Menge Thorium) enthalten, sodass in einem typischen Kohlekraftwerk mit 1000 MW Leistung, pro Jahr 5.2 t Uran (und 12.8 t Thorium) in der Flugasche anfallen. Für den 100-Jahreszeitraum bis 2040 wird insgesamt ein weltweiter Anfall von über 0.8 Mt Uran (und 2.7 Mt Thorium) in Flugasche prognostiziert.^[15,16] Ein interessantes Detail dabei ist: Würde allein dieses Material in schnellen Brutreaktoren genutzt, könnte 1.5 mal mehr Energie gewonnen werden als durch Verbrennung der Kohle.^[16] 1% der Flugasche wird auch mit modernen Filtern freigesetzt, sodass die zusätzliche Strahlendosis in der Umgebung eines Kohlekraftwerks höher ist als in der Nähe eines Druckwasserreaktors.^[17] Einen signifikanten Eintrag von Uran in die Umwelt leistet auch Phosphatdünger. Schätzungen belaufen

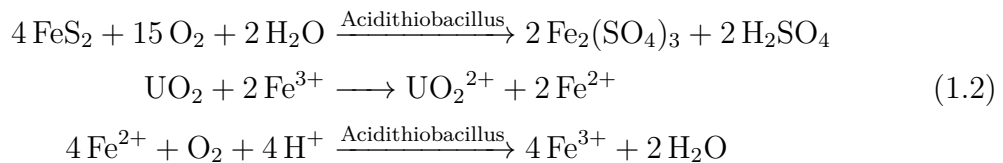
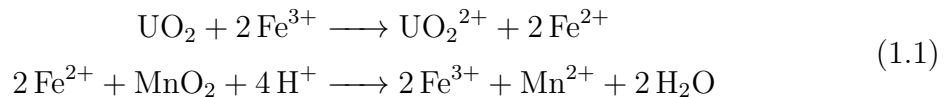
sich auf 13333 Tonnen Uran, die so zwischen 1951 und 2005 auf Feldern in Deutschland ausgebracht wurden, was etwa einem Kilogramm pro Hektar landwirtschaftlicher Nutzfläche entspricht.^[18–20] Sowohl Ascherückstände als auch Phosphatdünger wurden daher unter dem Gesichtspunkt der Urangewinnung betrachtet.

Uran kommt in der Natur vor allem in den Oxidationsstufen +IV und +VI in Verbindungen mit chemisch harten Anionen vor, wobei es in Oxidationsstufe +VI ausschließlich in Form des linearen Uranylkatons UO_2^{2+} oder in Oxiden vorliegt. Es weist einen lithophilen Charakter auf und ist daher hauptsächlich in silikatischen magmatischen Gesteinen wie Granit, aber auch in Phosphaten und Sedimentgesteinen enthalten. In geringer Konzentration von wenigen ppm findet man es begleitend in Mineralien wie Apatit, Zirkon, Monazit und vielen anderen.^[21] Von 824 gelisteten Uranmineralien in der *Mindat*-Datenbank enthalten ausnahmslos alle Sauerstoff.^[22] Das häufigste Uranmineral,^[23] das auch zugleich den höchsten Urangehalt aufweist, ist die Pechblende oder Uraninit – nominell UO_2 . Die nominelle Zusammensetzung kommt in der Natur allerdings vermutlich nicht vor, da durch verschiedene starke Oxidation und durch radioaktive Umwandlung die tatsächliche Zusammensetzung stark variiert. So kann der Bleigehalt je nach Alter der Lagerstätte bis zu 20% betragen und das Uran/Sauerstoffverhältnis wird durch UO_{2+x} mit $x \approx 0.5$ oder U_3O_8 besser wiedergegeben. Als genauere Summenformel, die auch andere Kationen berücksichtigt, wurde $(\text{U}_{(1-x-y-z)}^{4+} \text{U}_x^{6+} \text{REE}_y^{3+} \text{M}_z^{2+})\text{O}_{(2+x-0.5y-z)}$ vorgeschlagen (mit *REE* = Yttrium, Seltenerdelemente und *M* = Pb, Ca; U kann beliebig durch Zr oder Th ersetzt werden).^[24] Neuere Studien weisen allerdings auf eine andere Zuordnung der Oxidationsstufen hin – von U^{4+}O_2 über $\text{U}_2^{4+}\text{U}_2^{5+}\text{O}_9$ bis $\text{U}_2^{5+}\text{U}^{6+}\text{O}_8$.^[25,26] Das Inselsilikat Coffinit, $\text{U}^{4+}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$, ist das zweitwichtigste Uranmineral, das als Primärmineral in Sandstein-basierten Lagerstätten, oder als Alterationsprodukt von Uraninit auftritt.^[21] Beide Mineralien sind Uran(IV)-Verbindungen, die an feuchter Luft langsam durch Oxidation und Hydratation verwittern und unter Bildung von Uranylkatonen gelöst werden können. Diese werden je nach pH-Wert durch CO_2 in Form von verschiedenen Carbonatokomplexen stabilisiert, wodurch Uranylkatonen geologisch sehr mobil sind.^[23] Durch Änderung der Konzentration, des pH-Wertes oder des Angebots anderer Ionen entstehen die auffallend grünen und häufig fluoreszierenden Uranylmineralien wie das Inselsilikat Uranophan, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, die zu den Uranglimmern gehörenden Phosphate Autunit, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ und dessen kupferhaltiger Verwandter Torbernit, $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ sowie das Vanadat

Carnotit, $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$ und viele andere.^[21,23] Reduzierende Bedingungen führen wiederum zur Ausfällung von Uran(IV)-Verbindungen – in der Regel Uraninit, weshalb Uran in Braun- und Steinkohle sowie in Sedimentgesteinen wie Schiefer und Sandstein anzutreffen ist, oft auch vergesellschaftet mit Gold und sulfidischen Mineralien wie Pyrit.^[21]

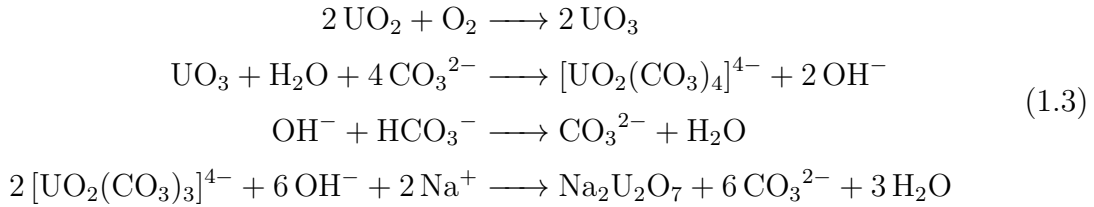
Heute liegt das größte erschlossene Vorkommen in der *Olympic Dam*-Mine in Australien.^[21] Mit Abstand die größten Förderländer sind Kasachstan und Kanada.^[27] Aber auch in Deutschland gibt es große Uranvorkommen. Noch bis 1990 war die DDR der viertgrößte Uranproduzent mit 231000 t Gesamtfördermenge.^[15]

Uranerz wird üblicherweise im Tagebau oder im Lösungsbergbau durch Auslaugen des Gesteins gewonnen. Festes Material wird vorkonzentriert und anschließend oft geröstet. Anschließend erfolgt auch hier die Auslaugung wie im Lösungsbergbau. Dabei werden vierwertige Uranverbindungen je nach Erz und Gangart mit oxidierenden Lösungen sauer oder basisch aufgeschlossen, sodass gut lösliche Uranylverbindungen erhalten werden. Als Oxidationsmittel dienen vorwiegend MnO_2 oder $NaClO_3$, wobei aber Eisen als Katalysator anwesend sein muss (Gleichung (1.1)). Verdünnte Schwefelsäure kann durch Oxidation von Schwefel oder von Sulfiden wie Pyrit (FeS) im Erz *in situ* durch sauerstoffgesättigtes heißes Wasser ($150^\circ C$) unter Druck erzeugt werden.^[7] Unter milderen Bedingungen nutzt sogenanntes *Bioleaching* Bakterien wie *Acidithiobacillus ferrooxidans* zur Oxidation (Gleichung (1.2)), was vor allem für Erze mit geringem Urangehalt vorteilhaft ist.^[28-31]



Erze mit basischer Gangart wie Kalkstein verbrauchen große Mengen Säure durch die Nebenreaktion mit dem Muttergestein. Hier wird stattdessen eine Natriumcarbonatlösung für die Laugung verwendet (Gleichung (1.3)). Luftsauerstoff dient als

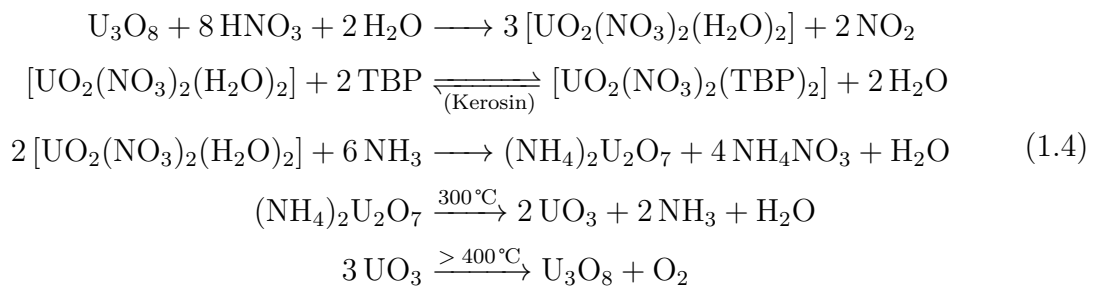
Oxidationsmittel. Durch Erhöhung des pH-Wertes mit Natriumhydroxid fällt Natriumdiuranat aus.^[7]



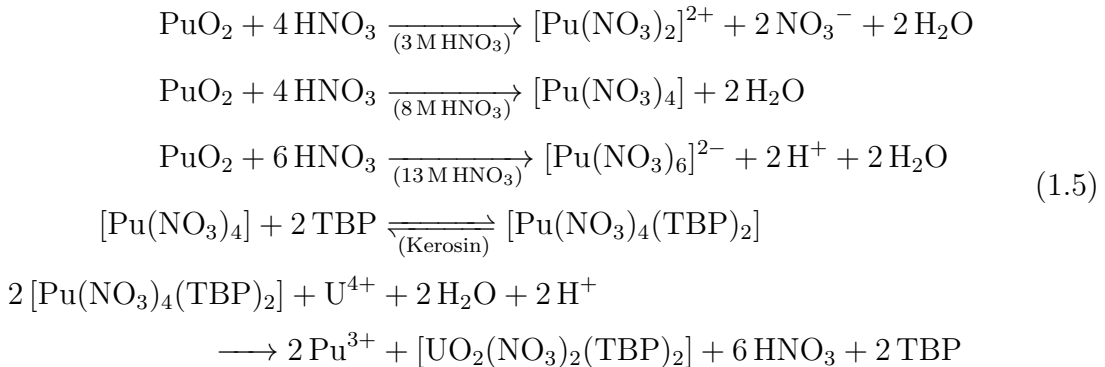
Aufgrund der Komplexität der Prozesse, die an die im Erz enthaltenen Mineralien und die meist geringe Konzentration an Uran angepasst sein müssen,^[7] soll hier nur das Grundprinzip der Aufarbeitung erläutert werden.

Über Ionenaustausch mit Anionenaustauschern und Lösungsextraktionsprozesse mit Alkylphosphaten oder Alkylaminen wird das Uran aus den Auslaugungslösungen isoliert, um es schließlich als sogenannten *Yellowcake* zu fällen, was je nach Fällungsreagenz, pH-Wert und gelösten Anionen, Uranylperoxidhydrat, $\text{UO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, basisches Uranylsulfathydrat, $(\text{UO}_2)_x(\text{SO}_4)_y(\text{OH})_{2(x-y)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Uranylhydroxidhydrat, $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Ammoniumdiuranat, $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ oder andere Polyoxouranate sein können.^[32] Durch Kalzinieren wird hieraus U_3O_8 gewonnen.^[7]

Nuklearreines Uran erfordert in der Regel einen weiteren Reinigungsschritt, der sich auch gut zur Aufreinigung von Uranabfällen im Labormaßstab eignet. *Yellowcake* oder U_3O_8 wird dazu in Salpetersäure aufgelöst und mit Tri(*n*-butyl)phosphat-Lösung (TBP) in Kerosin extrahiert. Im Kerosin lösliches $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2]$ kann daraus wiederum mit Wasser als Uranylнитrat extrahiert werden, welches dann wieder gefällt und durch Kalzinieren in Urantrioxid (bei 300 °C) oder U_3O_8 (bei 400 bis 500 °C) überführt wird (Gleichung (1.4)); $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ist vermutlich die dominante Spezies in verdünnter Salpetersäure.^[33]^[7]



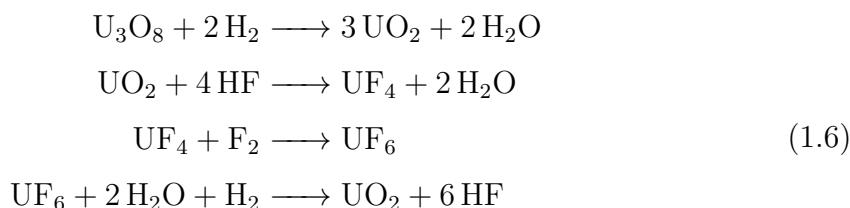
Das gleiche Prinzip wird im PUREX-Prozess zur Wiederaufarbeitung verbrauchten Kernbrennstoffs und zur Abtrennung von Plutonium genutzt.^[34] Plutoniumdioxid löst sich in Salpetersäure in Form von vierwertigen Nitratokomplexen.^[35] Mit Tributylphosphat wird der neutrale Komplex $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2]$ gebildet, der sich im Gegensatz zum Uranylkomplex leicht mit Uran(IV)-Verbindungen reduzieren lässt (Gleichung (1.5)); Hydrazin dient zum Abfangen von freier Salpetersäure. Pu^{3+} wird nur noch schlecht von TBP komplexiert und kann so abgetrennt werden. Fünfwertiges Neptunium und dreiwertiges Americium und Curium, ebenso wie geringer geladene Ionen wie Sr^{2+} oder Cs^+ werden bereits bei der anfänglichen Extraktion nicht komplexiert und verbleiben in der salpetersauren Lösung.^[34]



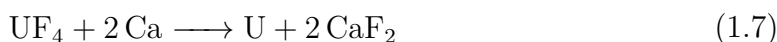
1.3 Technisch relevante Uranverbindungen

U_3O_8 stellt das Ausgangsmaterial für alle weiteren Uranverbindungen dar. Urandioxid kann daraus durch Reduktion mit Wasserstoff bei etwa 800°C gewonnen werden.^[7] Dieses ist auch die Verbindung, in der Uran üblicherweise als Kernbrennstoff vorliegt. Es kann allerdings nur in wenigen Reaktortypen wie dem schwerwassermoderierten CANDU-Reaktor direkt in seiner natürlichen Isotopenzusammensetzung verwendet werden.^[36] Für die meisten Reaktortypen, insbesondere alle leichtwassermoderierten, muss das Isotop U-235 auf etwa 5% angereichert werden.^[37] Alle modernen Verfahren zur Isotopentrennung von Uran (Gasdiffusion, Membranverfahren, Massenspektrometrie, Trenndüsenverfahren,^[38] Gaszentrifugation,^[39] Laser-Isotopentrennung^[40–44]) basieren auf UF_6 , welches mit einem Sublimationspunkt von 56.5°C (bei Standarddruck) leichtflüchtig ist.^[45] Da Fluor ein Reinelement ist, unterscheidet sich die Molmasse verschiedener UF_6 -Moleküle nur aufgrund verschiedener enthaltener Uranisotope, was es trotz seiner Reaktivität und anspruchsvollen Synthese und Handhabung

zur idealen Verbindung für die Isotopentrennung macht.^[46] UO_2 wird zur Synthese von UF_6 zunächst unter Bildung von Wasser mit Fluorwasserstoff zu UF_4 umgesetzt – dem sogenannten *Green Salt*. Dieses reagiert weiter mit elementarem Fluor oder auch ClF_3 , zu UF_6 . Nach der Anreicherung erfolgt die Reduktion und Hydrolyse zu UO_2 (Gleichung (1.6)).^[14]



Urantetrafluorid ist auch bedeutend für die Darstellung von Uranmetall. Zwar ist es möglich Uranoxid mit stark elektropositiven Elementen wie Calcium, Magnesium oder Aluminium zu Uranmetall zu reduzieren, allerdings wird Uran so nur als stark verunreinigtes Pulver gewonnen. Wie bereits *Péligot* zeigte, lassen sich Uranhalogenide wie UCl_3 und UCl_4 mit Alkali- und Erdalkalimetallen reduzieren,^[4] allerdings ist UF_4 leichter zu handhaben, da es weder hygroskopisch ist, noch an Luft schnell oxidiert. Die Reduktion von UF_4 mit Calcium oder Magnesium nach Gleichung (1.7) ist außerdem von Vorteil, da hierbei eine niedrigschmelzende Schlacke entsteht, die letztlich das Verschmelzen des Urans zu einem Regulus ermöglicht.^[7] Wichtig ist dabei auch die Auskleidung des Tiegels mit CaO oder MgO und einer Schicht aus MgF_2 , da Uran mit den meisten Metallen reagiert oder diese löst.^[44] Auch die elektrolytische Abscheidung von Uran aus Salzschnmelzen, die UF_4 enthalten, ist möglich, jedoch fällt hier nur Uranpulver an.^[14]



Der erste Kernreaktor, *Chicago Pile 1* und wenige Reaktoren der ersten Generation, wie der gasgekühlte MAGNOX-Reaktor, wurden mit Uranmetall (Natururan) als Brennstoff betrieben.^[47] Allerdings sind der geringe Schmelzpunkt von 1135°C und drei Phasenumwandlungen mit einhergehender Änderung der Dichte Eigenschaften, die metallisches Uran als Kernbrennstoff disqualifizieren.^[44] Vor allem abgereichertes Uran wird aber für einige technische Anwendungen abseits der Kernenergietechnik genutzt. Durch die hohe spezifische Dichte von $19.04 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ findet Uran, für verbesser-

te Korrosionsbeständigkeit oft auch geringfügig legiert (z. B. U mit 2 bis 8% Mo), Anwendung als Tariergewicht im Flugzeug- oder Schiffsbau, für Schwungräder und im militärischen Bereich für Panzerungen. Wuchtgeschosse aus $UTi_{0,75}$ oder Uran-Wolfram-Legierungen sind solchen aus Wolfram überlegen, da fein zerteiltes Uran pyrophor ist und dadurch größeren Schaden anrichtet. Außerdem pilzen die Penetratoren beim Einschlag nicht auf, sondern reagieren durch für Uran typisches adiabatisches Scherversagen „selbstschärfend“.^[48,49] Der Titangehalt bedingt eine bessere Korrosionsbeständigkeit und ermöglicht die Beeinflussung mechanischer Eigenschaften durch Wärmebehandlung.^[50] Eine höhere Steifigkeit und geringere Neigung zu Spannungsrissen wird durch Wolframzusatz erreicht. Auch zur Abschirmung von starken Gamma- und Röntgenstrahlern ist Uran bestens geeignet.^[44] Ausgehend von Uranmetall sind auch einige besondere Kernbrennstoffe zugänglich, die bislang nur in Prototypen und Forschungsreaktoren eingesetzt werden, wie zum Beispiel UC, UMo, UZr, oder U_3Si_2 , welches auch im Garchingener Reaktor FRM II genutzt wird.^[44,51,52] Mit Stickstoff bildet Uran verschiedene Nitride, die in Abschnitt 1.6 gesondert behandelt werden.

Technische Bedeutung erlangte darüberhinaus UCl_4 bei den ersten Anreicherungsversuchen im *Calutron*-Massenspektrometer des *Manhattan Projects*^[44,46,53] Da Chlor aber kein Reinelement ist und da UCl_4 weitaus weniger flüchtig ist als UF_6 , wurde dieser Prozess eingestellt. Urantetraiodid wurde im Hinblick auf seine Eignung für einen *van Arkel-de Boer*-Prozess zur Zucht von hochreinen Urankristallen durch chemischen Transport von Uran mit Iod und als Füllgas in Gasentladungslampen untersucht.^[54,55] Diese Versuche scheiterten jedoch weitgehend an der leicht erfolgenden Zersetzung von UI_4 zum schwerflüchtigen UI_3 unter Vakuum, sowie der Reaktion von Uranmetall mit Kieselglas bei hohen Temperaturen.

Aufgrund seiner chemischen Toxizität und aufgrund seiner Radioaktivität konnte Uran außerhalb der hier aufgeführten Bereiche keine weitere Verbreitung in Technik und Alltag finden. Auch uranhaltige Keramiken und Gläser, die seit der Antike in Gebrauch waren, sind nur noch als Antiquitäten im Umlauf, obwohl Uran darin als Oxid in nahezu unlöslicher und abriebfester Form vorliegt.^[56]

1.4 Radioaktivität des Urans

1.4.1 Zerfallsreihen

Natürlich vorkommendes Uran besteht aus den Isotopen ^{238}U , ^{235}U und ^{234}U in folgender repräsentativer Isotopenzusammensetzung:^[57]

- U-238: 99.2742(10)%,
- U-235: 0.7204(6)%,
- U-234: 0.0054(5)%,

^{238}U ist das Anfangsnuklid der Uran-Zerfallsreihe, der die Radionuklide mit Massenzahlen $A = 4n + 2$ angehören. ^{234}U ist ebenfalls Teil dieser Reihe, die mit ^{206}Pb endet (Abbildung 1.3).^[58] ^{235}U ist Teil der Actinium-Zerfallsreihe der Nuklide mit Massenzahl $A = 4n + 3$ (Abbildung 1.4).^[58] Das Startglied der Reihe ist ^{239}Pu , welches allerdings aufgrund seiner Halbwertszeit von nur 24110 Jahren kein primordiales Radionuklid ist. Dennoch ist es in der Natur in Uranerzen nachweisbar, wo ^{238}U

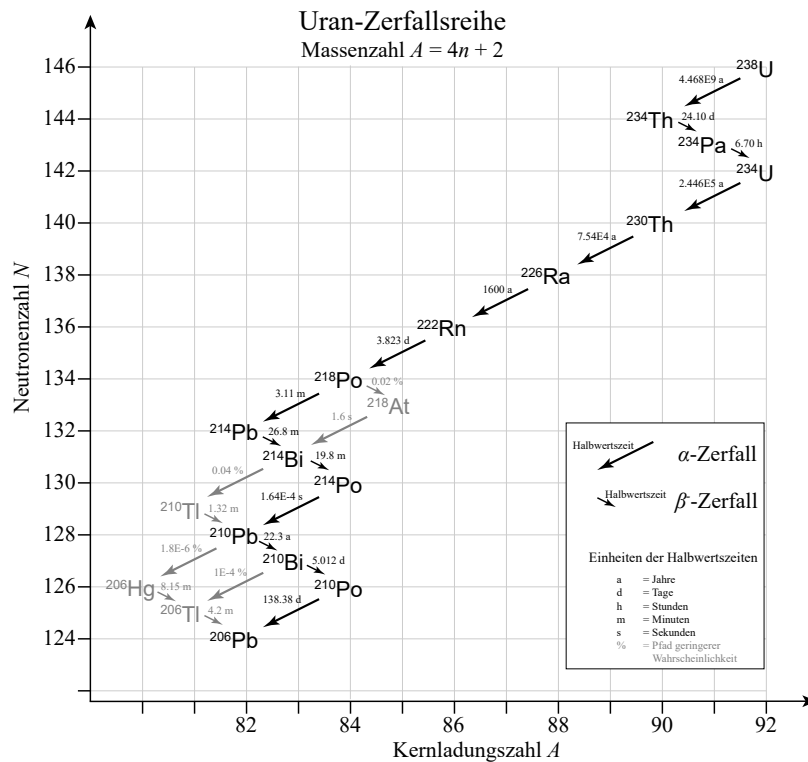


Abbildung 1.3. Die Uran-Zerfallsreihe der Nuklide mit Massenzahl $A = 4n + 2$.^[58]

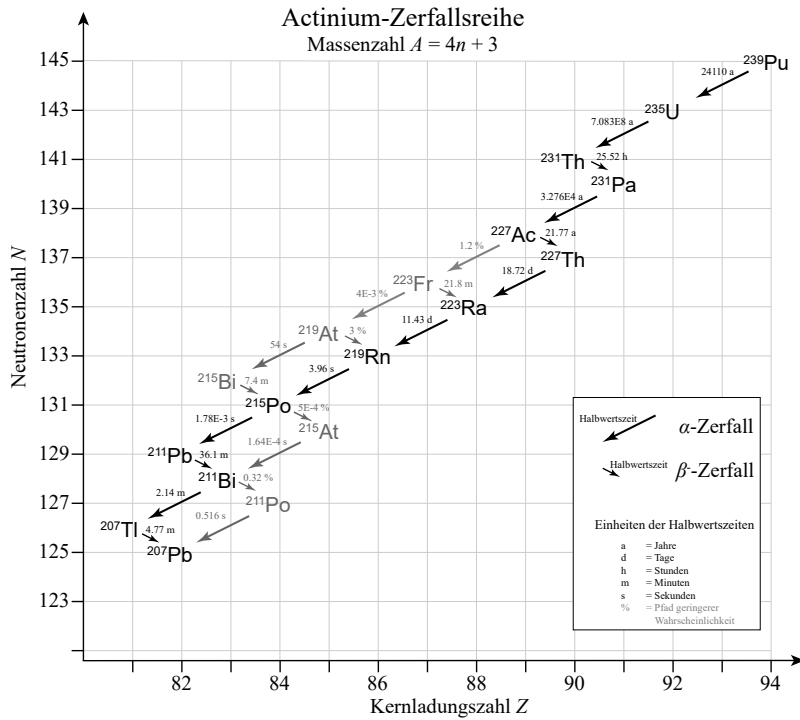
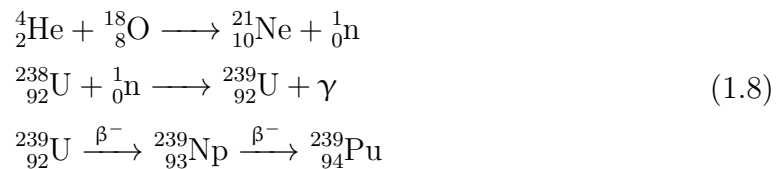


Abbildung 1.4. Die Actinium-Zerfallsreihe der Nuklide mit Massenzahl $A = 4n + 3$.^[58]

Neutronen aus der Spontanspaltung von Uran, sowie aus der (α, n) -Reaktion von Leichtatomen wie Sauerstoff oder Silizium und aus der kosmischen Strahlung, einfängt (Gleichung (1.8)).^[59–62]



Die Aktivität, also die Zerfallsrate einer bestimmten Menge eines Nuklids ist indirekt proportional zur Halbwertszeit und folgt der Gleichung (1.9):

$$A(t) = \frac{\ln(2)}{T_{1/2}} \cdot N(t)
 \tag{1.9}$$

mit

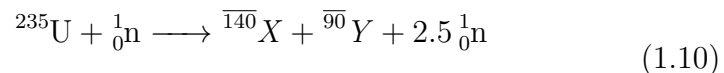
- $A(t)$ = Aktivität in Bq
- $T_{1/2}$ = Halbwertszeit in s
- $N(t)$ = Anzahl der Atome

In natürlichen Uranmineralien, deren Entstehung mehr als etwa 10^6 Jahre zurückliegt (also einige Halbwertszeiten des längstlebigen Tochternuklids ^{234}U), liegen die Nuklide der Zerfallsreihen im säkularen Gleichgewicht vor. Die Aktivität aller Nuklide ist also gleich der ihres Mutternuklids. Sekundäre Mineralien, die durch Verwitterung primärer Mineralien entstanden, können je nach Alter und Entstehungsgeschichte allerdings deutlich abweichende Zusammensetzungen aufweisen.^[63] Das bedeutet auch, dass vor allem primäre Uranmineralien weitaus radioaktiver sind, als chemisch gereinigte Uranverbindungen. Bis zu den Tochternukliden ^{231}Pa und ^{234}U stellt sich das Gleichgewicht innerhalb einiger Tage beziehungsweise Wochen ein. Ein weiterer Aktivitätszuwachs ist dann aber von der großen Halbwertszeit dieser Nuklide bestimmt und ist daher im Labor nicht mehr relevant.

Obwohl ^{234}U in Natururan nur zu 0.0054(5)% enthalten ist, trägt dieses Isotop aufgrund seiner Halbwertszeit, die nur etwa 1/18000 der Halbwertszeit von ^{238}U beträgt, etwa zur Hälfte der Aktivität der Uranisotope bei.^[64] Abgereichertes Uran, welches als Abfallprodukt aus der Herstellung von Kernbrennstoffen hervorgeht und daher für sonstige Anwendungen bevorzugt verwendet wird (vgl. Abschnitt 1.3) besteht zu 99.8% aus ^{238}U und nur zu 0.2% aus ^{235}U . Da die Trennverfahren abgesehen von den bisher technisch nicht relevanten LASER-basierten Methoden auf Massenunterschieden basieren, ist der Gehalt an ^{234}U noch stärker reduziert – auf 0.001%. Damit weist abgereichertes Uran eine über 40% geringere Aktivität auf als Natururan.^[64]

1.4.2 Kernspaltung

Neben dem radioaktiven Zerfall ist die Spaltbarkeit von ^{235}U bemerkenswert. Durch Beschuss mit Neutronen wird der Kern in zwei verschieden große leichtere Atomkerne gespalten, wobei im Mittel 2.5 Neutronen und Energie frei werden (Gleichung (1.10)). Die Verteilungskurve der Bruchstückmassen weist zwei Maxima bei 90 und 140 amu auf.^[58]



X und Y : Atome mit Massenzahl um 140 bzw. 90

Mit thermischen Neutronen, das heißt Neutronen deren Geschwindigkeitsverteilung etwa der von Atomen im umgebenden Medium entspricht, verläuft die Spaltung effizienter als mit schnellen Neutronen über 1 MeV, wie sie bei der Spaltung freigesetzt werden, da der Wirkungsquerschnitt für die Spaltung mit thermischen Neutronen etwa vier Größenordnungen größer ist.^[65] Deshalb werden Moderatoren genutzt, um die

bei der Spaltung frei werdenden Neutronen abzubremsen. Dies sind leichte Elemente wie Wasserstoff, Beryllium, Kohlenstoff oder Sauerstoff. ^{238}U gilt als nicht spaltbar, da es keine Kettenreaktion aufrechterhalten kann. Inelastische Streuung thermischer Neutronen am ^{238}U -Nucleus entzieht diesen so viel Energie, dass eine Neutroneneinfangreaktion wahrscheinlicher wird. So wird allerdings ^{239}Pu erzeugt, welches wiederum spaltbar ist (Gleichung (1.8)). Durch schnelle Neutronen kann ^{238}U zwar gespalten werden, allerdings werden zu wenige Neutronen mit ausreichend hoher Energie freigesetzt um eine Kettenreaktion in Gang zu bringen.^[58] Selbst für schnelle Neutronen mit einer Energie von 1 MeV ist die Wahrscheinlichkeit für einen Einfang noch etwa zwei Größenordnungen höher, als für die Spaltung.^[65] Diese Umstände werden im schnellen Brutreaktor genutzt um sowohl ^{235}U als auch ^{238}U zur Energiegewinnung zu nutzen. Hier wird ein Kühlmittel eingesetzt, welches nicht als Moderator wirkt und ein Gemisch aus Plutonium und Uran als Brennstoff, da Plutonium-239 auch mit schnellen Neutronen hinreichend gut spaltbar ist. Dieses wird dann permanent aus dem ^{238}U nachgebildet.^[66]

1.5 Aktuelle Entwicklung der Kernenergietechnik

Fast alle derzeit in Betrieb befindlichen Kernkraftwerke basieren auf Reaktoren der zweiten Generation und in der überwiegenden Mehrheit auf Siede- und Druckwasserreaktoren.^[67] Seit 1996 wurde diese Flotte durch einige wenige Reaktoren der Generation III ergänzt,^[68] die erhöhte Sicherheitsstandards, erhöhte Effizienz und eine längere Betriebsdauer aufweisen. Der erste Reaktor der Generation III+, ein russischer VVER-1200/392M Druckwasserreaktor (*Vodo-Vodyanoi Energetichesky Reaktor*), nahm 2016 den Betrieb auf und zwei Jahre später folgte der *Europäische Druckwasserreaktor* (EPR) im Juni 2018 im chinesischen Taishan.^[69,70] Reaktoren der Generation III/III+ basieren noch immer auf dem bewährten Prinzip des Druckwasserreaktors, sind aber im Gegensatz zu früheren Baureihen dafür ausgelegt, eine Kernschmelze zu überstehen. Zur Vermeidung einer Kernschmelze sind aber externe Notfallmaßnahmen erforderlich. Im Jahr 2000 wurde das *Generation IV International Forum* (GIF) ins Leben gerufen.^[72] Ziel dieses Forums ist es Kernreaktoren der Generation IV zu entwickeln, die durch grundsätzlich neue Ansätze Nachhaltigkeit, Zuverlässigkeit, Wirtschaftlichkeit und inhärente Sicherheit auf Basis physikalischer Prinzipien bieten sollen. Ein wichtiges Ziel ist dabei ein geschlossener Brennstoffkreislauf,

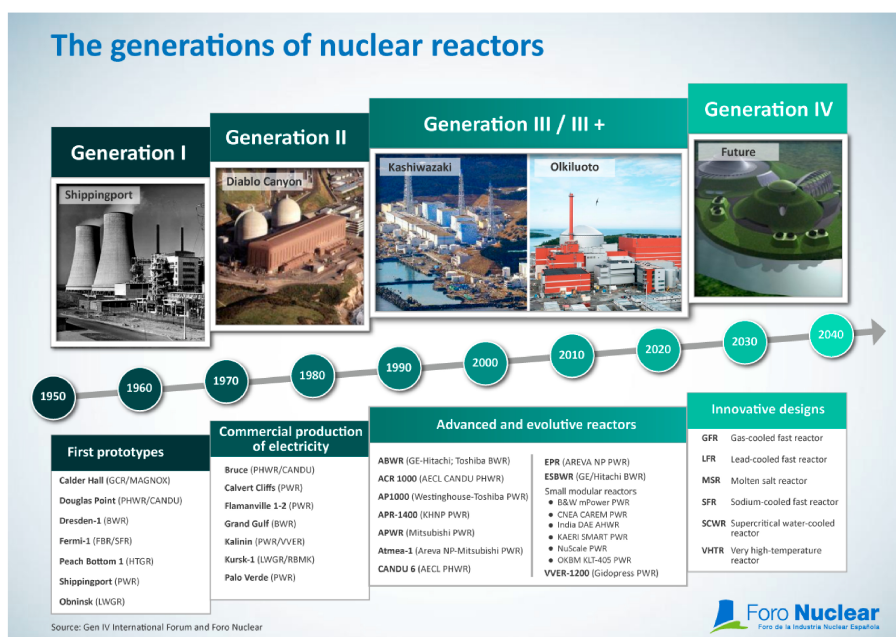


Abbildung 1.5. Generationenfolge der Kernreaktoren. Mit freundlicher Genehmigung des Forums der spanischen Nuklearindustrie *Foro Nuclear*.^[71]

der die Wiederaufarbeitung verbrauchten Brennstoffs einschließt. In Kombination mit dem Einsatz von schnellen Brutreaktoren soll neuer Brennstoff aus dem nicht spaltbaren Isotop U-238 erbrütet werden, wodurch zum einen die natürlichen Ressourcen besser ausgenutzt würden und zudem die Menge hochradioaktiven Abfalls drastisch reduziert werden würde.^[73,74] Gleichzeitig sollen die Reaktoren designbedingt das Risiko der illegalen Verbreitung (Proliferation) von Kernbrennstoffen verringern. Vor allem die Havarie des Reaktors Fukushima Daiichi 2011 zeigte die Notwendigkeit einer guten Restwärmeabfuhr über längere Zeit und eines guten Rückhaltesystems für radioaktives Material.^[72]

Es sollen sechs verschiedene Reaktortypen entwickelt werden, die zum Teil symbiotisch eingesetzt werden können, um die gesteckten Ziele zu erreichen:

- der Gas-Cooled Fast Reactor (GFR),
- der Lead-Cooled Fast Reactor (LFR),
- der Molten Salt Reactor (MSR),
- der Sodium-Cooled Fast Reactor (SFR),
- der Supercritical-Water-Cooled Reactor (SCWR),
- und der Very-High-Temperature Reactor (VHTR).

Die bei hoher Temperatur betriebenen Reaktortypen, wie insbesondere der VHTR oder der LFR können auch die Möglichkeit bieten, zum Beispiel über das Schwefelsäure-Iod-Verfahren Wasserstoff als mobilen Treibstoff zu produzieren.^[75,76]

Hier soll nur auf die metallgekühlten schnellen Brutreaktoren und dabei insbesondere auf den mit Blei gekühlten LFR (Abbildung 1.6) eingegangen werden, da hier Urannitrid als Brennstoff zur Diskussion steht.^[78] Ein großer Vorteil ist der hohe Siedepunkt des Bleis von 1743 °C, der einen drucklosen Betrieb ermöglicht und bei entsprechendem Design des Reaktors einen Verlust des Kühlmittels quasi ausschließt. Dieser *Loss of Coolant Accident* stellt den größten anzunehmenden Unfall bei Druckwasserreaktoren dar. Dabei ist Blei auch bei höherer Temperatur wenig reaktiv gegenüber Wasser und Luft (im Gegensatz zu Natrium im SFR), sodass direkt der primäre Metallkreislauf mit Wasser gekühlt werden kann. Die hohe Verdampfungswärme und Wärmekapazität von Blei und die im Design vorgesehene natürliche Konvektion führen zu ausreichender Kühlung auch beim Pumpenverlust im Falle eines Unfalls.^[78–80] Gleichzeitig führt die Dichte des Kühlmittels zu Brennstoffdispersion statt zur Kompaktierung, wenn Brennelemente beschädigt werden, was unerwünschte Kritikalität

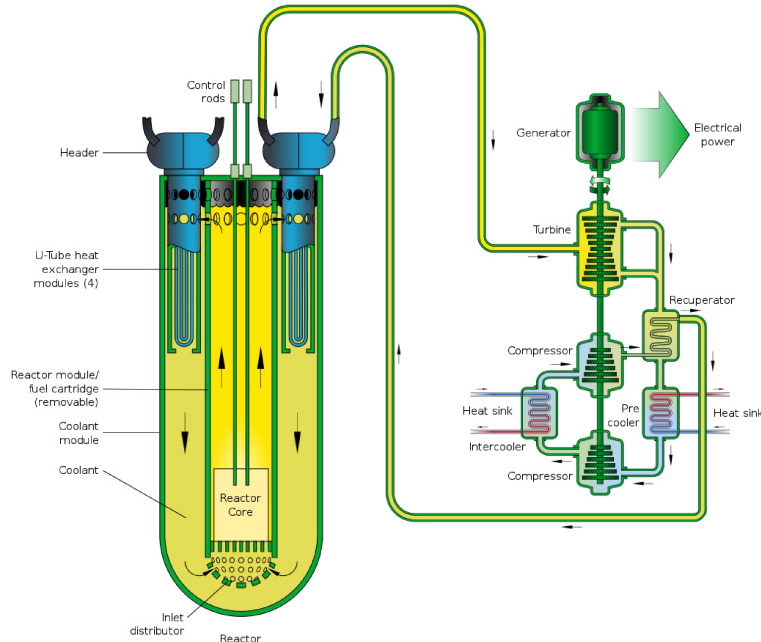


Abbildung 1.6. Schema eines bleigekühlten Brutreaktors.^[77] Rechts ist der mit Wasser betriebene sekundäre Kreislauf zur Stromgewinnung dargestellt. Dieser entnimmt dem links dargestellten, bleigefüllten Reaktor Wärme über die blau gezeichneten Wärmetauscher. Der Reaktorkern ist so untergebracht, dass die durch schwarze Pfeile angedeutete Konvektionsströmung entsteht.

verhindert. Außerdem werden Iod und Caesium, deren radioaktive Isotope I-131 und Cs-137 bei einer Reaktorhavarie sehr mobil sind, bis 600 °C zurückgehalten.^[78] Die große Dichte des Bleis wirkt einerseits als Abschirmung für Gammastrahlung, bietet aber durch die große Masse des Kühlmittels und seine korrosive Wirkung auf Stähle auch technische Herausforderungen.^[78]

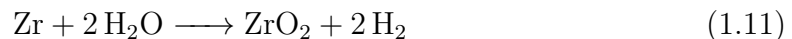
Russland verfügt über jahrzehntelange Erfahrungen im Betrieb von metallgekühlten Brutreaktoren und nitridbasiertem Kernbrennstoff im BR-10 und im BOR-60 Reaktor sowie in der BN-Reaktorbaureihe,^[80–85] sodass es wenig verwundert, dass der Bau eines ersten Prototypen nach Standards der Generation IV mit dem BREST-300-Reaktor im sibirischen Seversk noch 2019 begonnen werden soll.^[86] Dieser Reaktor soll nitridische Brennstoffe weiter erproben und gleichzeitig als Testlauf für einen geschlossenen Brennstoffkreislauf durch eine angeschlossene Aufarbeitungsanlage dienen. Als Brennstoff kommt dann sogenanntes MNIT (*Mixed Nitride*) zum Einsatz. *Mixed* bezieht sich auf die Mischung von Uran mit Transuranen – U-Pu-(MA)N (MA steht für *Minor Actinides*, also Np, Am, Cm, etc.) – in einer Zusammensetzung, wie sie verbrauchtem Druckwasserreaktorbrennstoff nach 20-jähriger Abklingzeit und nach Entfernung der Spaltprodukte entspricht.^[78] Dieser Brennstoff und der vor Ort angeschlossene Wiederaufarbeitungsprozess dient auch der Proliferationssicherheit, da Uran und Transurane in ihrer Gesamtheit in neuen Brennstoff überführt werden, sodass zum Beispiel kein Plutonium abgezweigt werden kann. Brutreaktoren können auch im Brennerbetrieb gefahren werden, wobei mehr Plutonium gespalten als neu erbrütet wird, wie es bereits im natriumgekühlten BN-600 geschieht.^[79] Auf diese Weise kann Plutonium aus Kernwaffen entsorgt werden.

1.6 Urannitrid als Kernbrennstoff

1.6.1 Eigenschaften von Urannitrid

Die überwiegende Mehrheit aktueller Kernreaktoren nutzt als Brennstoff Pellets aus schwach angereichertem Urandioxid in Röhren (sogenanntes *Cladding*) aus Zirkoniumlegierungen wie zum Beispiel Zircaloy-4 (Zr mit 1.3% Sn, 0.2% Fe und 0.1% Cr).^[87,88] Diese Röhren sind etwas weiter als der Durchmesser der Pellets, um deren bestrahlungsbedingtes Quellen zuzulassen und freigesetzte Gase aufzunehmen. Der Freiraum ist mit Helium gefüllt. Urandioxid verfügt allerdings über eine relativ niedrige Wärmeleitfähigkeit, was zu großen Temperaturgradienten, partiellem Schmelzen

und Brechen der Pellets führen kann. Auch die Reaktivität der Zirconiumlegierungen bereitet Probleme. Diese reagieren bereits unter regulären Betriebsbedingungen eines Druckwasserreaktors, also etwa zwischen 260 und 400 °C, gemäß Gleichung (1.11) mit Wasser, wobei zunächst eine nur langsam wachsende, schützende Oxidschicht gebildet wird, deren Wachstum jedoch ab einer kritischen Dicke durch Bildung von Rissen und Poren stark beschleunigt wird.^[88,89] Diese kritische Dicke wird während der üblichen Lebensdauer eines Brennelements nicht erreicht.^[89]



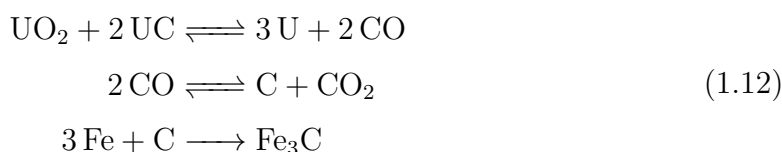
Bei einem Kühlmittelverluststörfall oder unkontrolliert überschießender Leistung von wassergekühlten Reaktoren ändert sich ab etwa 800 °C die Reaktionskinetik derart, dass die Oxidschicht nicht mehr schützend wirkt und die exotherme Reaktion nach Gleichung (1.11) mitunter stärker zur Erwärmung der Brennelemente beiträgt, als die Zerfallswärme, was zum baldigen Versagen der Brennelemente und zu einer Kernschmelze führen kann, während gleichzeitig große Mengen Wasserstoff freigesetzt werden.^[90,91] Dies war auch der Grund für Explosionen in mehreren Reaktoren des Kernkraftwerks Fukushima Daiichi in Japan infolge eines Ausfalls der Kühlwasserpumpen nach Überflutung durch einen Tsunami.

Für den Einsatz in Brutreaktoren, aber auch zum Beispiel für Kernreaktoren im Bereich der Raumfahrt, werden fortschrittliche Brennstoffe benötigt, die eine möglichst hohe Spaltmaterial- und Energiedichte bei gleichzeitig hoher Kerntemperatur ermöglichen. Dazu eignet sich neben einigen Uranlegierungen und Urancarbid vor allem Uranmononitrid, welches eine Reihe von vorteilhaften Eigenschaften aufweist.^[87,92–94]

Bei einer Dichte von $14.28 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ^[95] trägt UN nur ein nicht-spaltbares Atom pro Formeleinheit bei. Die Spaltdichte beträgt $13.49 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Durch einen hohen Schmelzpunkt von 2859 °C (unter mindestens 2.5 bar Stickstoff, sonst tritt Zersetzung ein) und eine 10 bis 15 mal höhere Wärmeleitfähigkeit als UO₂, können so eine höhere Energiedichte und Kerntemperaturen von bis zu 2000 °C im Zentrum der Brennstoffpellets ohne Beschädigung des Brennstoffs erreicht werden.^[78,96–99] Außerdem legt es sowohl bei hoher Temperatur als auch unter Neutronenbestrahlung eine deutlich geringere Neigung zum Kriechen an den Tag. Diese Eigenschaften sind allerdings stark von Korngröße, Porosität, Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt abhängig. Der Gehalt an Sauerstoff und Kohlenstoff darf 0.1 bis 0.15% nicht überschreiten.^[98] Die gleiche Abhängigkeit zeigt auch das Quellverhalten unter Bestrahlung.^[83,98,99]

Die Fähigkeit feste Lösungen mit vielen Verbindungen einzugehen, die durch Spaltprodukte gebildet werden und der feste Einschluss flüchtiger korrosiver Spaltprodukte wie Caesium, Iod, Selen und Tellur sind weitere herausragende Merkmale des Uranmononitrids.^[83,98–100] Diese hängen von der Kerntemperatur der Pellets ab und werden ebenfalls durch den Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt sowie die Porosität bestimmt.

UN ist beständig gegen geschmolzenes Natrium und Blei, sodass der Wärmeübergang vom Pellet auf das Hüllrohr durch Füllung des Spalts mit flüssigem Blei oder Natrium weiter verbessert werden kann. Unter Betriebsbedingungen zeigt es keine Reaktion mit diversen Stählen, sodass Hüllrohre aus Stahl anstelle von Zircaloy gefertigt werden können, wie es zum Beispiel für den BREST-Reaktor vorgesehen ist und im BR-10 Reaktor über 18 Jahre erfolgreich getestet wurde.^[82,84,85,101] Die gelegentlich beobachtete Korrosion der Brennstabhüllen wurde auf Verunreinigungen des Brennstoffs zurückgeführt. Auch hierfür ist es essentiell, dass ein geringer Gehalt Kohlenstoff eingehalten wird, da sonst im heißeren Kern der Pellets gemäß Gleichung (1.12) Kohlenstoff entstehen kann,^[102] der dazu führt, dass der Stahl aufgekohlt und spröde wird.^[97–99]



Versuche zeigten, dass ein Sauerstoffgehalt über 0.1% die Eindringtiefe der Korrosion des Stahls erhöht.^[84]

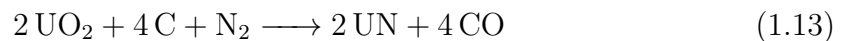
Im Gegensatz zu Urancarbid ist Urannitrid nicht pyrophor, wenngleich es an Luft langsam oxidiert und in heißem Wasser hydrolysiert wird.^[103,104] Aufgrund der überragenden Eigenschaften des Urannitrids gibt es aber Bemühungen, UN zum Beispiel durch Zusatz von Chrom-, Aluminium-, oder Zirkoniumnitrid, oder auch Uransilicid passivierbar und damit wasserbeständig zu machen, sodass UN-basierter Brennstoff auch in Leichtwasserreaktoren nutzbar wäre, ohne dass es im Falle des Versagens der Brennstoffhüllen zur weiten Verteilung des Brennstoffs im Kühlwasser käme (sogenanntes *Accident Tolerant Fuel*).^[103–109]

Urannitrid ist in Salpetersäure löslich und damit anders als Urancarbid für den PUREX-Prozess zugänglich.^[92,97,110] Ein Nachteil des nitridbasierten Brennstoffs ist allerdings die Produktion von ^{14}C über die Reaktion $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$. Dessen Freisetzung in Form flüchtiger Verbindungen muss auch bei der Aufarbeitung verhindert

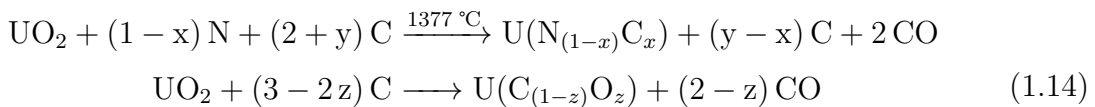
werden. Außerdem wird so der Anteil nutzbarer Neutronen reduziert. Als Gegenmaßnahme kann die Anreicherung mit ^{15}N dienen.^[97,98] Da dies einen hohen Kostenfaktor darstellt, muss dann der Wiederaufarbeitungsprozess auch das Recycling des ^{15}N ermöglichen. Dazu könnte zum Beispiel die Hydrolyse mit heißem Dampf dienen, mit der bislang aber nur etwa 80% des Stickstoffs als Ammoniak freigesetzt werden kann. Das direkte Lösen des Brennstoffs in Salpetersäure würde zur Isotopenverdünnung des ^{15}N führen.^[103]

1.6.2 Herstellung von UN und nitridbasiertem Kernbrennstoff

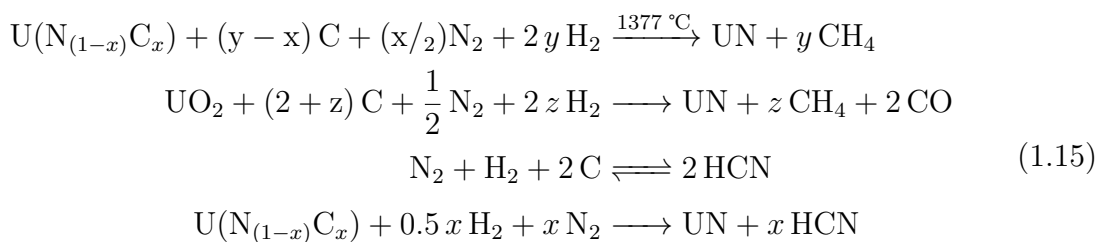
Die Synthese von Uranmononitrid-Brennstoff erfolgt üblicherweise carbothermisch aus dem Oxid: Urandioxid (+ Plutoniumoxid + *Minor-Actinide-oxide*) wird mit Kohlenstoff vermahlen und anschließend unter Stickstoffatmosphäre auf 1552°C erhitzt, wobei formal eine Reaktion nach Gleichung (1.13) eintritt.

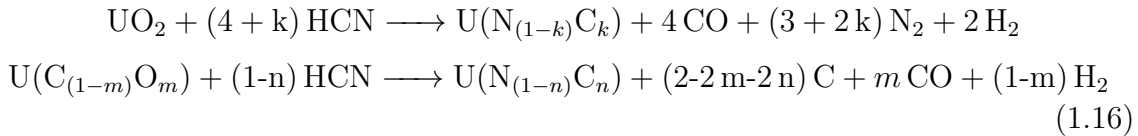


Tatsächlich treten aber auch Nebenreaktionen nach Gleichung (1.14) ein.^[111,112]



Da hierbei ein inakzeptabel hoher Gehalt an Kohlenstoff und Sauerstoff verbleibt, muss noch einmal unter Stickstoff mit 6 bis 8% Wasserstoff geglüht werden, um diese Verunreinigungen zu entfernen. Kohlenstoff wird dabei katalytisch zu HCN umgesetzt, das seinerseits Uranoxid nitridiert.^[113] Dabei wurde eine ganze Reihe von Reaktionen identifiziert (Gleichung (1.15) und 1.16).^[111,112,114,115]





Prinzipiell kann so ein sehr geringer Gehalt an Sauerstoff (500 ppm) und Kohlenstoff (300 ppm) erreicht werden,^[116] jedoch kaum im technischen Maßstab.^[87,116] Das bei der Carbonitridierung entstehende grobkörnige Produkt muss fein gemahlen werden bevor es gepresst und bei 1727°C unter reduzierender Atmosphäre gesintert werden kann.^[92,93,110,113]

Da dieser Prozess intensiv untersucht wurde, ist er nach wie vor technisch dominierend,^[117] obwohl er einige Nachteile aufweist, darunter die hohen Kosten und die dennoch bestehenden Qualitätsmängel des Produkts.^[87] Außerdem benötigt der Mahlprozess mehrere Tage und auch der anschließende Sinterprozess ist zeit- und energieaufwändig und außerdem technisch anspruchsvoll.^[118] Ist U_2N_3 im Grünling enthalten, zerbricht dieser beim Sintern durch Freisetzung von Stickstoff.^[93] Die mit dem Sintern der Pellets verbundenen Nachteile lassen sich durch moderne pulvermetallurgische Verfahren umgehen. So können mit Hilfe des *Spark Plasma Sintering*-Prozesses Pellets mit abstimmbarer Dichte unter geringerem Energie- und Zeitaufwand hergestellt werden.^[95,118] Auch hierbei besteht allerdings die Gefahr, Sauerstoff einzuschleppen.

Die Synthese des Urannitrids kann alternativ zum carbothermischen Prozess direkt aus dem Metall erfolgen. Wird dieses zuvor zu UH_3 hydriert setzt die Nitridierung bereits bei 300°C ein. Dabei entsteht U_2N_3 welches anschließend bei 1050 bis 1300°C zu UN zersetzt werden muss.^[93,117,119,120] Dieses ist dann so fein, dass ein Mahlvorgang vor dem Sintern entfallen kann. Auf diese Weise kann ein Urannitrid hoher Reinheit hergestellt werden.^[87,99] Der Sauerstoffgehalt des Urannitrids wird aber durch die Reinheit des eingesetzten Uranmetalls mitbestimmt.^[115] Zudem enthält Uranmetall oft auch Kohlenstoff.^[121] (*Anmerkung: Der erhöhte Gehalt an Sauerstoff (3% UO_2) und die Präsenz von Uransiliciden (2%), die in Lit. [121] festgestellt wurden, ist vermutlich auf die Durchführung der Reaktion in einem Kieselglasrohr zurückzuführen.*) Ein Nachteil des Prozesses ist auch das pyrophore Verhalten des Uranhydrids und die Exothermie der Reaktionen, die die Skalierung des Prozesses erschwert.^[122] Bemerkenswert ist, dass die Nitridierung von Uranmetall ohne vorherige Reaktion zum Hydrid durch Vermahlen in einer Kugelmühle unter Stickstoffatmosphäre schon bei Zimmertemperatur gelingt, wobei selbst unter diesen milden Bedingungen U_2N_3 entsteht.^[123]

Um die Nachteile der genannten Verfahren – die hohe nötige Temperatur und damit einhergehendes Sintern des Rohprodukts, sowie den problematischen Gehalt an Sauerstoff und Kohlenstoff im Produkt zu vermeiden, wurden verschiedene experimentelle Ansätze untersucht:

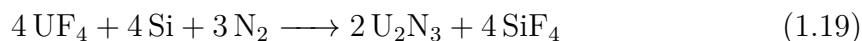
Eine Metathese von Li_3N und UCl_4 bei 500°C gemäß Gleichung (1.17) führt zu einer heftigen Reaktion bis zum Glühen der Borosilikatglasampulle und ergibt eine Mischung von UN und U_2N_3 aus der LiCl mit THF oder Methanol ausgewaschen werden kann.^[124]



Ähnlich geartet ist auch die Idee Uranhalogenide in Anwesenheit eines unedleren Metalls zu nitridieren (Gleichung (1.18) und Gleichung (1.19)).

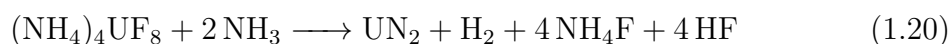


Reaktion 1.18 findet bei 400 bis 1200°C statt.^[125] Analog kann UF_4 bei 800 bis 1200°C gemäß Gleichung (1.19) unter Siliciumzusatz nitridiert werden.^[126]

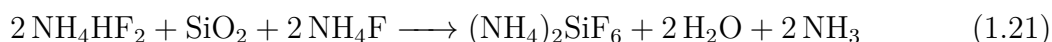


Diese Reaktionen sind besser kontrollierbar als Reaktion 1.17, allerdings wird Uran durch Verdampfung von UCl_4 verloren. Solche Verluste treten naturgemäß mit UF_4 kaum auf.

Die Carbonitridierung kann in separaten Schritten durchgeführt werden, indem erst Urancarbid aus Urandioxid und Kohle gebildet wird, welches dann nitridiert wird. Die Nitridierung im Ammoniakstrom ist dabei kinetisch begünstigt, sodass schon bei 600 bis 900°C U_2N_3 entsteht.^[127,128] Auch die Nitridierung von Uran(IV)-fluoriden mit Ammoniak wurde untersucht. $(\text{NH}_4)_4\text{UF}_8$ kann aus UO_2 und NH_4HF_2 bei Zimmertemperatur durch Vermahlen in einer Kugelmühle erhalten werden. Dieses reagiert ebenso wie UF_4 bei 800°C gemäß Gleichung (1.20) unter oxidativer Ammonolyse zu UN_2 .^[117,129,130]



Insbesondere aufgrund des beschriebenen Nebenprodukts $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, das auf die Reaktion von überschüssigem NH_4HF_2 beziehungsweise HF mit dem verwendeten Kieselglasrohr gemäß Gleichung (1.21) schließen lässt, überrascht der hohe berichtete Sauerstoffgehalt des letztendlich erhaltenen UN von 5 bis 10% nicht.



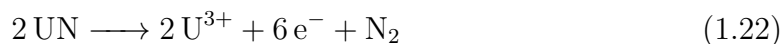
Die Autoren vermuten eine Verunreinigung des Schutzgases oder Diffusion von Sauerstoff durch das Glasrohr. Auch bei Wahl eines besser geeigneten Reaktormaterials bleibt allerdings das Problem bestehen, dass aus UO_2 gebildetes UF_4 ohne Reinigung durch Sublimation nicht völlig sauerstofffrei ist.^[14]

All diesen Reaktionen ist gemein, dass sie bei tieferer Temperatur als die Carbonitridierung Urannitride bilden, allerdings stickstoffreiche Verbindungen, die wiederum bei mindestens 1100 bis 1300 °C zu UN zersetzt werden müssen.

1.6.3 Recycling von nitridbasiertem Kernbrennstoff

Da bei der Kernspaltung Gase gebildet werden und die festen Spaltprodukte geringere Dichten haben als UN, quellen Brennstoffpellets während der Spaltung auf. Dadurch können auch in den hier beschriebenen schnellen Brutreaktoren nur etwa 15% des Urans genutzt werden, bevor ein Brennstab erneuert werden muss.^[98] Grundlegender Bestandteil des Generation IV-Reaktorkonzepts ist, Uran und andere Transuranelemente mit langen Halbwertszeiten in einem Wiederaufarbeitungsprozess zu Recyclen und so die Abfallmenge zu verringern und die nötige Lagerungsdauer des verbleibenden radioaktiven Mülls auf wenige hundert Jahre zu verkürzen. Außerdem soll ^{15}N wiedergewonnen werden.^[72,131] Ein Ansatz mit mehreren Vorteilen gegenüber dem aktuell vorherrschenden nasschemischen *PUREX*-Verfahren ist das sogenannte *Pyroprocessing*.^[99,132–134] Dieses ist für den geschlossenen Kreislauf des BREST-300 Reaktors als *on-site* Wiederaufarbeitungsprozess geplant. Es handelt sich um ein trockenes elektrochemisches Verfahren, sodass vergleichsweise kleine Volumina an Abfall anfallen. Als Elektrolyt dient eine KCl/LiCl Salzschnmelze (ca. 1:1) mit einer Temperatur von 550 bis 600 °C. Cadmiumchlorid kann als Oxidationsmittel für Alkali- und Erdalkalimetalle zugegeben werden, die bei der Kernspaltung entstehen.^[132] Urannitrid und Nitride der Transurane werden aus den kleingehackten Brennelementen in

einem Edelstahl- oder Wolframkorb anodisch aufgelöst und gehen als Trihalogenide in Lösung (Gleichung (1.22)).^[135]



Als Kathode dient flüssiges Cadmium, in dem sich Uran und Transuranelemente sowie Seltenerdelemente lösen.^[136] Um daraus erneut Nitride zu gewinnen, wird das Cadmium unter Stickstoffatmosphäre destilliert. Auch der Elektrolyt kann destillativ rezykliert werden. Vorteile des Verfahrens sind eine kompakte Apparatur, die *on-site* untergebracht werden kann. Auch ist eine kürzere Abklingzeit notwendig als für das PUREX-Verfahren. Damit muss eine kleinere Menge an bestrahltem Brennstoff gelagert werden. Durch die gemeinsame Abscheidung der Transuranelemente ist der gewonnene Brennstoff selbstsichernd, kann also aufgrund seiner großen Radioaktivität nicht einfach entwendet werden, wie es bei reinem Plutonium möglich ist. Eine fraktionierende Separation der Spaltprodukte ist aber insofern möglich, da bei Verwendung einer Molybdänkathode alleine Uran abgeschieden wird.^[99,100,132]

Eine Variation des *Pyroprocessing* stellt das LINEX-Verfahren dar (Lithium Nitride Extration of Actinides). Hier wird bei der Auflösung freigesetztes ¹⁵N mit Lithium als Li₃N gebunden. Dieses wird danach zur Salzschnmelze gegeben und führt direkt zur Bildung der Actinoidnitride aus den Chloriden.^[100,137]

Eine Alternative stellt das Verbrennen des Brennstoffs in einer Fluorfackel dar. Als Hauptprodukte werden UF₆ und NF₃ gebildet, die von zahlreichen weiteren flüchtigen Fluoriden zum Beispiel durch Destillation oder selektive Absorption getrennt werden können.^[138]

1.7 Renaissance der Uranchemie

Seit etwa Anfang der 2000er Jahre gewinnt die Uranchemie auch abseits der kerntechnischen Nutzung neuen Aufschwung.^[139] Dies betrifft insbesondere die metallorganische Chemie und die nichtwässrige Koordinationschemie.^[140,141] So stammen über 80% der Einträge uranhaltiger Verbindungen in der *Cambridge Structural Database* (CSD) aus den letzten 20 Jahren.^[142] Einen großen Beitrag zur Entwicklung der nichtwässrigen Chemie des Urans abseits des Uranylkatons, leisteten neu entwickelte Synthesemethoden für einfach aus wasserfreien Lösungsmitteln zugängliche Edukte wie

$[\text{U}_3(\text{thf})_4]$,^[143] $[\text{U}_4(\text{OEt}_2)_2]$,^[144] $[\text{UX}_4(1,4\text{-dioxan})_2]$ ($X = \text{Cl}, \text{I}$),^[145] $[\text{UCl}_3(\text{py})_4]$,^[146] und $[\text{UCl}_4(\text{OPPh}_3)_2]$.^[147]

Besonderer Fokus liegt auf dem Bereich der Actinoidenseparation,^[148] und der Nutzung von Koordinationsverbindungen zur Aktivierung kleiner Moleküle wie NO ,^[149] CO ,^[150,151] CO_2 ,^[152,153] H_2 ^[154] oder N_2 .^[155,156] Darüber hinaus zeigten sich Urankomplexe kürzlich als geeignete Elektrokatalysatoren für die Wasserspaltung.^[157,158] Aber auch Grundlegendes, wie Einzelmolekül-Magnetismus^[159] und ungewöhnliche Oxidationsstufen,^[160,161] ebenso wie die Stabilität von (Mehrfach-)Bindungen zu verschiedenen Elementen und deren Bindungsverhältnisse, wurden erforscht.^[140,162–165] Der Einfluss des starken relativistischen Effekts auf die Bindungssituation lässt bislang viele Fragen, zum Beispiel nach dem Grad der Kovalenz und der Rolle der d - und f -Orbitale in Uran-Element-Mehrfachbindungen, offen und ist eine große Herausforderung für die theoretische Chemie.^[166–168]

Besonderes Augenmerk, hinsichtlich dieser Fragen, liegt auf der Synthese und Charakterisierung von stickstoffhaltigen Komplexen^[169] und insbesondere auf Nitridokomplexen.^[167,170] Während unter Matrixisoliationsbedingungen einfache molekulare Urannitride bis zur formalen Oxidationsstufe +VI bereits vor über 20 Jahren nachgewiesen wurden,^[171–175] sind diese in Lösung schwer zugänglich. Nitridokomplexe spielen eine zentrale Rolle in der Katalyse aufgrund der immensen Wichtigkeit der Stickstoffixierung in Form von Ammoniak.^[176] Tatsächlich verwendete *Fritz Haber* vor der Entwicklung des bis heute im *Haber-Bosch*-Verfahren zur katalytischen Ammoniaksynthese genutzten Eisenkatalysators durch *Alwin Mittasch*, neben Osmium Urancarbid, beziehungsweise im Prozess daraus entstehendes Urannitrid.^[176–178] Produkte von Teilreaktionen der katalytischen Ammoniaksynthese, wie der Spaltung molekularen Stickstoffs oder Wasserstoffs, sowie der Knüpfung von N–H-Bindungen, wurden unter anderem anhand von Kristallstrukturen molekularer Uranverbindungen untersucht.^[154–156] Eine Reihe von Urandiimidokomplexen, die Analogien zu Komplexen des Uranylkatons zeigen, konnte synthetisiert werden.^[179–184] Darstellungsversuche analoger Verbindungen auf Basis von Nitridoliganden führten aber meist zu verbrückten Nitridokomplexen,^[185–190] die zum Teil bemerkenswerte Reaktivität gegenüber Stickstoff und anderen kleinen Molekülen aufweisen.^[154,155,182] Noch reaktiver sind Urannitridokomplexe mit freien, endständigen Nitridoliganden, die leicht unter C–H-Aktivierung mit benachbarten Liganden und Lösungsmittelmolekülen oder unter Bildung verbrückter Komplexe mit anderen Uranatomen reagieren, was ihre Präpa-

ration schwierig gestaltet. Nur durch Verwendung eines sterisch sehr anspruchsvollen Liganden ($\text{Tren}^{\text{TIPS}} = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSi}^i\text{Pr}_3)_3$), der das Urankation und den Nitridoliganden abschirmt, gelang daher bisher die Synthese solcher Komplexe mit U–N-Dreifachbindung an Uran(V) und auch an Uran(VI).^[191–194] Die Reaktivität dieser Komplexe wurde unter anderem zur katalytischen Aktivierung von CO, CO₂ und CS₂ genutzt.^[150,153] Manche Autoren erwägen auch die Nutzung solcher organisch koordinierter Nitride als Präkursoren für die Synthese von UN bei tiefer Temperatur aus Lösung,^[182,186,188] was jedoch wenig sinnvoll erscheint, da teure Liganden, die sich kaum wieder entfernen lassen, die Problematik der Kohlenstoffverunreinigung des Urannitrids wohl nicht lösen können.

1.8 Flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel

Wasserfreies flüssiges Ammoniak weist bei Normaldruck einen breiten Flüssigkeitsbereich von -77.7 bis -33.4°C auf,^[195] der sich außerdem einfach durch Kühlung mit Trockeneis erreichen lässt. Unter Druck kann der Arbeitsbereich bis zum kritischen Punkt bei circa 123°C und 112 bar erweitert werden.^[195] Dabei ist Ammoniak ein nichtwässriges, ionisierendes Lösungsmittel, welches zwar in vielerlei Hinsicht mit Wasser vergleichbar ist, jedoch auch grundlegende Unterschiede aufweist.

Ammoniak löst unpolare Stoffe besser als Wasser, Salze dagegen im allgemeinen schlechter, da es weniger protisch und weniger polar ist als Wasser und eine geringere Dielektrizitätskonstante hat.^[195–197] Diese ist stark temperaturabhängig: Beim Erwärmen des Ammoniaks von -77 auf 50°C sinkt sie von 28.4 auf 13.8.^[198] Wasser weist zwischen 0 und 50°C Werte von 87.00 bis 70.14 auf.^[199] Da Ammoniak eine deutlich weichere *Lewis*-Base als Wasser ist, löst es chemisch weiche Ionen besser und bildet bevorzugt Addukte mit weichen *Lewis*-säuren. Vor allem einwertige Kationen lassen sich daher mit Ammoniak lösen, zweiwertige Kationen dagegen kaum noch. Gut lösliche Anionen sind Nitrat, Nitrit, Azid, Cyanid, Thiocyanat und Iodid, die leichteren Halogenide lösen sich zunehmend schlechter. Die Fluoride galten gar bis auf wenige Ausnahmen (AgF, LiF, NaF, BeF₂, BF₃, SiF₄ und UF₆) lange als unlöslich – ein Dogma,^[200] welches mittlerweile anhand zahlreicher Beispiele widerlegt wurde.^[201–211] Unterstützt durch Fluoridionenakzeptoren wie das Be²⁺-Kation können selbst sehr schwerlösliche Fluoride wie NH₄F zur Reaktion gebracht werden.^[212] Verbindungen wie Berylliumfluorid, die einen höheren kovalenten Bindungsanteil aufweisen, lösen

sich in Ammoniak sogar besser als in Wasser und die *Lewis*-sauen Gase BF_3 und SiF_4 , die in Wasser Hydrolyse erleiden, bilden stabile Addukte.^[213,214]

Verbindungen chemisch harter Ionen, wie Oxide, Hydroxide, Phosphate, Sulfate, Borate und andere, sind weitgehend unlöslich. Die Gitterenergie dieser Verbindungen wird durch die Solvatationsenthalpie der Ionen in Ammoniak nicht aufgewogen. Können Wasserstoffbrücken gebildet werden, wirkt dies sehr löslichkeitsfördernd.^[58,195]

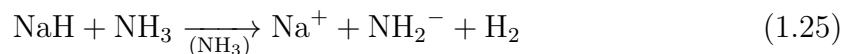
Im Unterschied zu Wasser verfügt Ammoniak über ein sehr kleines elektrochemisches Fenster von nur 0.04 V, jedoch sind Redoxreaktionen kinetisch gehemmt. So reagiert selbst Ozon nur langsam mit Ammoniak und Ozonide bilden stabile Lösungen.^[215] Und auch gegen starke Reduktionsmittel ist Ammoniak beständig. Alkalimetalle, die Erdalkalimetalle von Ca bis Ba und die Seltenerdmetalle Eu und Yb lösen sich in Ammoniak unter Normaldruck mit der charakteristischen blauen Farbe solvatisierter Elektronen. In Abwesenheit von Katalysatoren verläuft die Reduktion unter Bildung des Amids und Freisetzung von Wasserstoff nach Gleichung (1.23) sehr langsam oder gar erst bei erhöhter Temperatur unter Druck,^[216] wohingegen die Reaktion in Wasser zum Teil explosionsartig eintritt.^[217,218]



Wie Wasser zeigt Ammoniak ein Autoprotolysegleichgewicht gemäß Gleichung (1.24). Mit einem Ionenprodukt $L = 10^{-29 \pm 1} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$ bei -50°C eröffnet sich jedoch ein pH-Bereich von 0 bis 29 ± 1 mit einem Neutralpunkt zwischen 14 und 15.^[195]



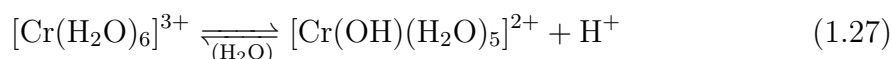
Nur wenige Stoffe fungieren im sogenannten *Ammonosystem* als Basen. Nur Amide, Metalle, die zu Amididen reagieren und ionische Hydride (Gleichung (1.25)) vermögen die Amidionenkonzentration zu erhöhen.^[195]



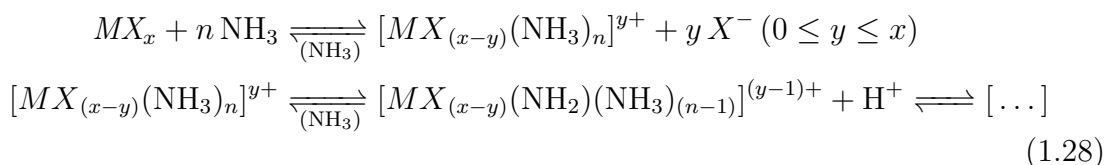
Lösliche Ammoniumsalze und Brønsted-säuren, aber auch kovalente Hydride wie SnH_4 (Gleichung (1.26)) erhöhen als Ammonosäuren die Konzentration an Ammoniumionen.^[195]



Ebenso wirken *Lewis*-saure Metallkationen. Ein gut untersuchtes Beispiel aus der wässrigen Chemie sind die hydrolytischen Polymerisationsreaktionen des Chroms, aufgrund ihrer technischen Relevanz für die Ledergerberei.^[219] Das im Säuren gebildete Hexaaquachrom(III)-Kation, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, kann gemäß Gleichung (1.27) dissoziieren.

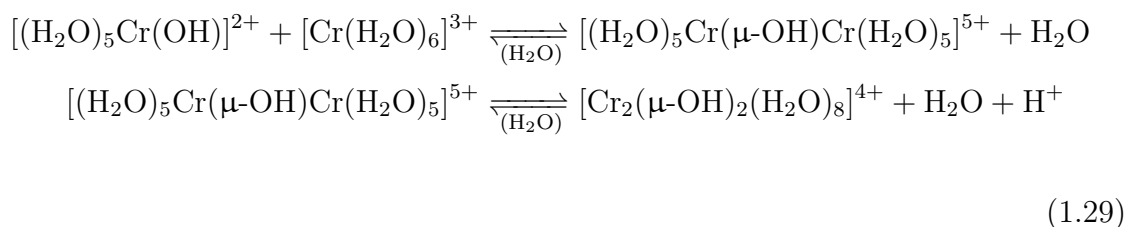


Ganz analog können Metallsalze in Ammoniak Amminkomplexe bilden, wobei je nach der chemischen Härte der Anionen diese auch als Liganden an das Metallkation koordinieren. Die *Lewis*-Acidität des Metallions schwächt die N–H-Bindungen der Amminliganden, sodass diese acide werden. Gleichung (1.28) beschreibt die Reaktion formal.^[220]

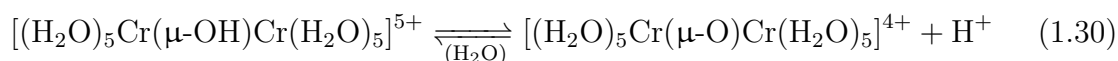


Wie Gleichung (1.28) andeutet, muss keine der beiden Reaktionen vollständig ablaufen und je nach vorliegenden Bedingungen können verschiedene Spezies miteinander im Gleichgewicht stehen. Die Zugabe von Ammonobasen verschiebt naturgemäß die Gleichgewichtslage. Unterstützend kann auch die Fällung schwerlöslicher Nebenprodukte wie KCl wirken.

In einem *Olation* genannten Prozess, werden in wässriger Lösung Hydroxidbrücken zu benachbarten Kationen ausgebildet, was zur schrittweisen Oligomerisierung führt. Im Fall des Chroms formt sich nach Gleichung (1.29) zunächst ein zweikerniger Komplex mit einer Hydroxidbrücke, $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{5+}$, welcher unter Abspaltung von Wasser zum doppelt verbrückten $[\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ kondensiert.^[221–223]



Diese Komplexe können wiederum einem *Oxolation* genannten Deprotonierungsgleichgewicht mit den entsprechenden μ -Oxo-verbrückten Komplexen unterliegen, was anhand von Gleichung (1.30) veranschaulicht wird.

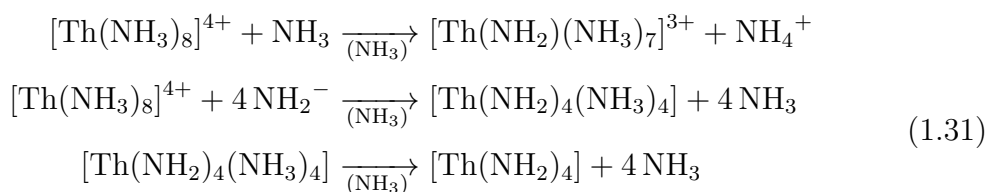


Die Hydrolyse der Chrom(III)-Aquakomplexe verläuft aber hauptsächlich über die *Olation*, deren Polymerisationsprodukte zunehmend schwerlöslich werden und schließlich als Chromhydroxid, $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in Form eines gelartigen Niederschlags ausfallen. Dieses kann als dreidimensional verbrückter, vielkerniger Komplex betrachtet werden und stellt gewissermaßen den Übergang von der Molekülchemie zur Festkörperchemie dar.^[224] Das Hydroxid spaltet erst beim Erhitzen unter *Oxolation* Wasser ab und wird zu Cr_2O_3 .

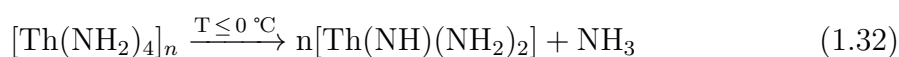
Auch in Ammoniak laufen zur *Olation* und *Oxolation* analoge Prozesse ab, allerdings mit dem Unterschied, dass Ammoniak drei Wasserstoffatome trägt und somit Amidionen, NH_2^- , Imidionen, NH^{2-} und Nitridionen, N^{3-} beteiligt sein können – die ablaufenden Gleichgewichte können also noch komplexer werden. Der *Grimmsche* Hydridverschiebungssatz besagt, dass die bis zu vier Stellen vor einem Edelgas stehenden Elemente ihre Eigenschaften durch Aufnahme von a H-Atomen derart verändern ($a = 1$ bis 4), dass die entstehenden Moleküle oder Ionen sich wie Pseudoatome verhalten, die den im Periodensystem um a Gruppen rechts von ihnen liegenden Elementen ähneln.^[225,226] Gemäß dieser Regel entspricht Ammoniak dem Wasser, das Amidion dem Hydroxidion und das Imidion dem Oxidion. Für das Nitridion gibt es keine Entsprechung im Aquosystem. Die Verknüpfung einkerniger Amminkomplexe über Amidionen soll daher *olations*-analog genannt werden. *Oxolation* soll hier allgemein als weitere Deprotonierung des verbrückenden Liganden aufgefasst werden, sodass der Begriff „*oxolations*-analog“ unabhängig davon verwendet werden soll, ob eine einfache Deprotonierung zum Imid oder eine zweifache Deprotonierung zum Nitrid eintritt. Der Grad der Solvolysereaktionen ist vom Autoprotolysegleichgewicht des Lösungsmittels abhängig. Daher ist die Ammonolyse weitaus weniger stark ausgeprägt als die Hydrolyse.^[220] Da sich das Ionenprodukt mit steigender Temperatur vergrößert, verändert sich dabei auch die Lage der Ammonolysegleichgewichte.

In der Vergangenheit wurden die Reaktionen zahlreicher Metallsalze mit Ammoniak studiert und diverse Amminkomplexe nachgewiesen. Ammonolysen wurden vor

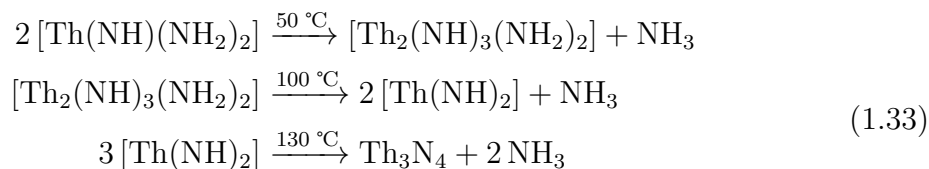
allem im Hinblick auf die schwerlöslichen polymeren Amide und Amidhalogenide untersucht.^[195] Besondere Aufmerksamkeit erfuhren die vierwertigen Halogenide des Titans, Zirkoniums und des Thoriums.^[220,227-229] Mit der Ammonolyse des Wolframhexachlorids konnte gezeigt werden, dass auch Elemente in hohen Oxidationsstufen in Ammoniak beständig sein können.^[230] Sehr ausführlich wurde die Ammonolyse von Thoriumnitrat studiert.^[231] Hiermit lassen sich alle oben aufgeführten Reaktionstypen veranschaulichen. $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ bildet in flüssigem Ammoniak einen Oktaamminkomplex, der sauer reagiert. Zugabe von Kaliumamid führt vermutlich intermediär zur Bildung des Amidokomplexes $[\text{Th}(\text{NH}_2)_4(\text{NH}_3)_4]$ nach Gleichung (1.31).



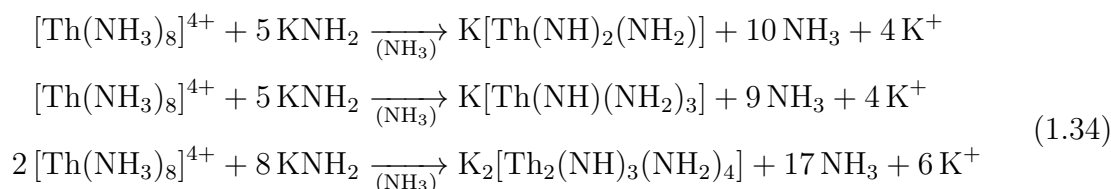
Das in Gleichung (1.31) postulierte pseudobinäre Amid konnte aber nicht beobachtet werden, da wohl der Amminkomplex nach Gleichung (1.32) spontan zum Imidamid $[\text{Th}(\text{NH})(\text{NH}_2)_2]$ abgebaut wird. So ließe sich erklären, warum $[\text{Th}(\text{NH}_2)_4]$ zwar bei 300 °C durch Ammonolyse von ThCl_4 im Ammoniak-Gasstrom entstehen soll, jedoch nicht aus Thoriumnitratlösung gefällt wird. $[\text{Th}(\text{NH}_2)_4(\text{NH}_3)_4]$ ist ein hochpolymerisiertes, schwerlösliches *oxolations*-analoges Produkt.^[231]



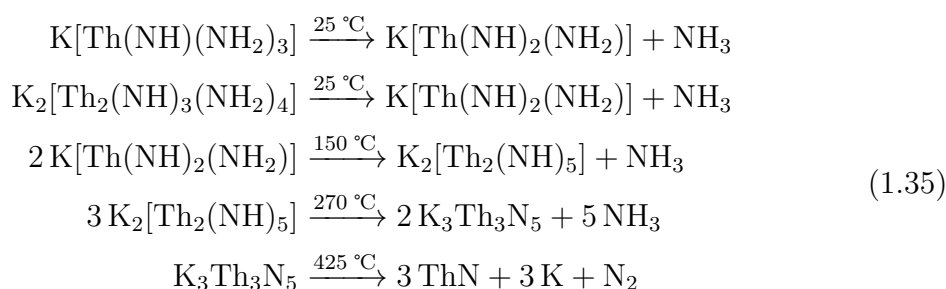
Bei Erwärmen im Stickstoffstrom findet dann nach Gleichung (1.33) *oxolations*-analog die weitere Deprotonierung statt, bis letztendlich bei 130 °C amorphes Thoriumnitrid erhalten wird.^[231]



Das aus flüssigem Ammoniak ausfallende $[\text{Th}(\text{NH})(\text{NH}_2)_2]$ ist amphoter. Durch Zugabe von NH_4I wird der einkernige Oktaamminkomplex zurückgewonnen, während durch einen Überschuss an Kaliumamid schwerlösliche Komplexsalze entstehen (Gleichung (1.34)).^[231]



Auch diese Salze werden beim Erhitzen ammonolytisch erst zu Imiden und letztendlich zu Thoriumnitrid abgebaut (Gleichung (1.35)).^[231]



Nur wenige Ammonolysereaktionen wurden mit modernen strukturanalytischen Methoden untersucht und in den beschriebenen Produkten enthaltenes Ammoniak wurde meist nicht differenziert nach Kristallammoniak und komplex-gebundenem Ammoniak unterschieden. Tensimetrische Studien,^[232–234] Ionenaustausch, konduktometrische Titrationsen^[229,235,236] und Elementaranalysen sind die maßgeblichen Methoden, die bei älteren Arbeiten zur Ermittlung der Zusammensetzung dienen.^[195,220,237] Aufgrund der Natur der auftretenden Gleichgewichtsreaktionen wurden wahrscheinlich oftmals schwerlösliche Gemische verschiedener Spezies erhalten, deren Analyse zu gemittelten Ergebnissen führt, wie von manchen Autoren auch eingeräumt wurde.^[231] Es ist zu erwarten, dass auch hier, wie im wässrigen System, leichter lösliche mehrkernige Komplexe als Vorstufen der schwerlöslichen Polymerisationsprodukte existieren.^[231,238]

Dabei ist das Verständnis der Prozesse durchaus nicht nur akademischer Natur. Nitride finden weite Verbreitung in der Technik als Hartstoffe und refraktäre Keramiken, deren Herstellung üblicherweise bei sehr hohen Temperaturen über 1000 °C erfolgt.^[239] Aber auch Halbleiter, wie das für blaue LEDs essentielle Galliumnitrid, ebenso wie Leuchtstoffe, die zur Erzeugung von weißem Licht benötigt werden, basieren auf Nitriden.^[240] In jüngerer Zeit besteht hier vermehrt der Wunsch, kristalline Nitride durch Ammonothermal-synthesen in überkritischem Ammoniak zu gewinnen.^[196,197,241]

Dieses Verfahren geht auf *Juza* und *Jacobs* zurück, die unter harschen Bedingungen, bei 360 °C und 3400 bar, erstmals verschiedene schwerlösliche Amide, Imide und Nitride wie $\text{Be}(\text{NH}_2)_2$, BeNH , Be_2N_3 und $\text{Th}(\text{NH})_2$ darstellen, kristallisieren und strukturanalytisch untersuchen konnten.^[242–244] Unter noch extremeren Bedingungen, bei 400 bis 600 °C und 6000 bar, konnte das vorher nicht zugängliche Mn_3N_2 erhalten werden.^[245] Als Ausgangsmaterial dient üblicherweise das entsprechende Metall, das von Ammoniak oxidiert wird. Mineralisatoren helfen bei der Kristallisation. Deren Wirkung konnte am Beispiel des Mangans gezeigt werden.^[245] Wird Iod als saurer Mineralisator zugegeben, reagiert dieses mit Mangan zu $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$. Kalium kann als basischer Mineralisator dienen, indem $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{NH}_2)_4]$ gebildet wird. Diese Verbindungen sind in Ammoniak besser löslich als das Nitrid und ermöglichen die Kristallisation durch einen chemischen Transport (vgl. Abschnitt 2.6).

Mit der weiten Verbreitung weißer LEDs und dem hohen Bedarf an hochreinem kristallinen GaN auch für andere Anwendungen,^[246,247] besteht großes Interesse, dieses ebenfalls mittels Ammonothermalverfahren herzustellen. Um den Qualitätsansprüchen der Halbleiterindustrie gerecht zu werden,^[248] ist jedoch ein umfassendes Verständnis des Prozesses und der beteiligten Reaktionen nötig, die nicht nur die Kristallisation des Galliumnitrids, sondern auch zum Beispiel die Reaktionen des Autoklavenmaterials betreffen, da hierüber Verunreinigungen auftreten können. Dies inspirierte zu Versuchen, gelöste Spezies, Intermediate und ammonolytische Gleichgewichtsreaktionen mit modernen Methoden zu untersuchen.^[196,241,249] So konnten mit Hilfe ammonobasischer Mineralisatoren einige kristalline Amide, wie zum Beispiel $\text{Li}[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4]$, $\text{Li}[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]$ und $\text{Na}_2[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4]\text{NH}_2$, isoliert und charakterisiert werden.^[250] Einfache Amminokomplexe wie $[\text{Ga}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3 \cdot \text{NH}_3$, $[\text{Ga}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3 \cdot \text{NH}_3$, $[\text{Ga}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ und $[\text{Ga}(\text{NH}_3)_3\text{F}_3]$ kristallisierten mit Ammonosäuren.^[249] Diese könnten in ionische Amminokomplexe der Form $[\text{GaF}_2(\text{NH}_3)_6]^+$ und $[\text{GaF}_4(\text{NH}_3)_4]^-$

und bei hohem Druck in $[\text{Ga}_x\text{F}_y]^{(3x-y)}$ übergehen.^[251] Kernmagnetresonanz- und infrarotspektroskopische Studien zeigten erste Schritte der Kondensation von Amidokomplexen der Form $[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4]^-$ über gemischtionische Amidoimido-Komplexe, wie zum Beispiel $[\text{Ga}_2(\text{NH})(\text{NH}_2)_6]^{2-}$ und $[\text{Ga}_2(\text{NH})_2(\text{NH}_2)_4]_2^-$, hin zu $[(\text{H}_2\text{N})_3\text{Ga}(\mu\text{-NH})\text{Ga}(\text{NH}_2)_3]^{2-}$, einem imidverbrückten Amidkomplex.^[252]

1.9 Fluorchemie

1.9.1 Die Anfänge der Fluorchemie



Abbildung 1.7. Ferdinand Frederic Henri Moissan.^[253]

Ampère äußerte bereits 1816 in einem Brief an *Davy* die Vermutung, dass Flusssäure eine Verbindung aus Wasserstoff und einem unbekanntem Element sei, für das er den Namen *Phthore* vorschlug, nach dem griechischen Wort $\varphi\theta\omicron\rho\iota\varsigma$ für zerstören – nach der Wirkung seiner Verbindungen auf Glas und organische Materie.^[254] Diese Abweichung von der systematischen Benennung *Fluorine* konnte sich in Europa nicht durchsetzen, im russischen Sprachraum wird jedoch bis heute der Name *Ftor* verwendet.^[255] Die Darstellung von elementarem Fluor gelang wohl erstmals *Edmond Frémy* im Jahr 1855 durch Schmelzflusselektrolyse von Calciumfluorid in einer Platinapparatur.^[256]

Er beobachtete die Abscheidung von Calcium an der Kathode und eines Gases an der Anode, die von diesem Gas schnell in Form von Platinfluorid aufgelöst wurde. Das Platinfluorid zersetzte sich in der Schmelze. Das freigesetzte Gas bildete mit Wasser Fluorwasserstoff und setzte Iod aus Iodiden frei und wurde daher als elementares Fluor identifiziert. Unter den notwendigen harschen Bedingungen wurde die Apparatur jedoch schnell durch Reaktion mit dem entstandenen Fluor zerstört, sodass das Gas nicht isoliert werden konnte. Jedoch legte er mit der Präparation des reinen wasserfreien Kaliumhydrogendifluorids und dessen Zersetzung als Quelle wasserfreien Fluorwasserstoffs den Grundstein für die erfolgreiche Fluorsynthese. Diese gelang *Henri Moissan* (Abbildung 1.7) 1886 durch Elektrolyse einer Mischung dieser beiden Stoffe bei -23°C in der in Abbildung 1.8 gezeigten Platinapparatur.^[258] Zwar korrodierte der im Fluorwasserstoff eingetauchte Teil

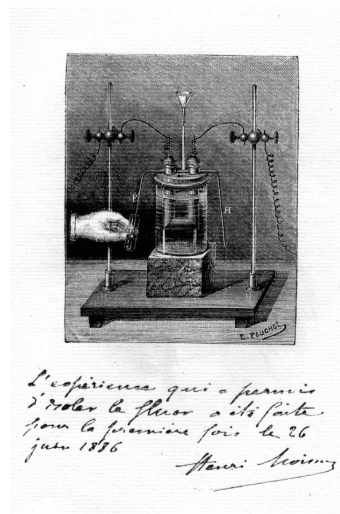
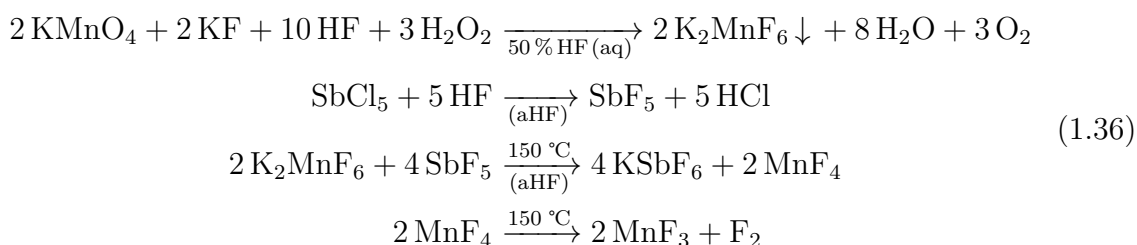


Abbildung 1.8. Zeichnung der Versuchsanordnung zur Darstellung von Fluor durch Henri Moissan.^[257]

der Platin-Iridium-Anode in Gegenwart des Fluors, reines Fluor vermochte ihm aber selbst bei 100°C nichts anzuhaben. Erst bei 500 bis 600°C gelang die Darstellung des Platintetrafluorids im Fluorstrom in einem Calciumfluoridrohr. Gold zeigte ein

ähnliches Verhalten. Bei höherer Temperatur konnten beide Fluoride wieder in ihre Elemente zersetzt werden. *Moissan* stellte fest, dass Fluor mit allen Nichtmetallen außer dem Argon (andere Edelgase waren zu dem Zeitpunkt noch nicht entdeckt), Chlor, Sauerstoff und Stickstoff bereits bei Zimmertemperatur und meist unter Flammenerscheinung reagiert. Mit Sauerstoff konnte er bis 500 °C keine Reaktion feststellen. Unter einer Vielzahl von Metallen identifizierte er Kupfer als relativ beständig, womit sich das Elektrolysegefäß günstiger herstellen ließ. Die Platinelektroden blieben aber unverzichtbar.^[259,260]

Eine chemische Darstellung des Fluors ohne Elektrolyse, wie sie einige Pioniere der Fluorchemie durch Synthese des wasserfreien Platinfluorids oder anderer thermisch instabiler Fluoride ohne elementares Fluor und deren anschließende Zersetzung, versuchten, gelang nicht, oder führte aufgrund der hohen nötigen Zersetzungstemperatur zur umgehenden Reaktion mit dem Reaktionsgefäß.^[260–263] Erst genau 100 Jahre nach *Moissans* Entdeckung konnte *Karl Otto Christe* MnF_4 ohne den Einsatz elementaren Fluors darstellen und durch thermische Zersetzung Fluor freisetzen.^[264] Diese Reihe von Reaktionen (Gleichung (1.36)) in wasserfreiem Fluorwasserstoff als Lösungsmittel ist aber nicht minder aufwändig als die Elektrolyse, sodass diese bis heute die einzige wirtschaftliche Möglichkeit zur Darstellung des Fluors ist.^[265]



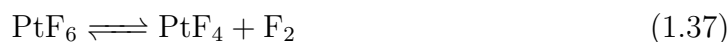
Freilich wurde die Methode der Elektrolyse mehrfach verbessert. Durch den Umstieg auf geschmolzenes KHF_2 konnte auf eine Kühlung verzichtet werden und der Tausch der Platinanode gegen Graphit reduzierte den größten Kostenfaktor der durch den Verschleiß der Anode entstand, allerdings mit dem Nachteil der Verunreinigung des Fluors mit Kohlenstofffluoriden.^[266] Die Betriebstemperatur von 200 bis 280 °C bedingt allerdings eine erhöhte Korrosion, so dass sich als bestes Mittelmaß eine Mischung aus KF und HF im Verhältnis von etwa 1:2 mit einem Schmelzpunkt von ca. 70 °C herausstellte. Verunreinigungen durch Kohlenstofffluoride werden durch Verwendung einer Nickelanode vermieden, technischer Standard ist dennoch Graphit, da hier die Stromausbeute größer ist.^[265,267,268]

Ab 1940 begann die industrielle Fluorsynthese.^[265] Dies ist einer Entdeckung *Otto Ruffs* zu verdanken. Ihm gelang es nicht nur auch Fluoride der von *Moissan* nicht zur Reaktion gebrachten Nichtmetalle Chlor und Stickstoff darzustellen.^[269–272] Er charakterisierte das erstmals von *Lebeau* dargestellte OF_2 ^[273,274] und entdeckte ein weiteres Sauerstofffluorid, O_2F_2 ,^[275,276] und brachte unter anderem mit der Synthese des Iridiumhexafluorids die Chemie der Edelmetallfluoride voran.^[277–279] Neben zahlreichen weiteren Fluoriden^[267,280–282] isolierte er erstmals Uranhexafluorid.^[283] Der Aufstieg der Kerntechnik und die damit einhergehende Nutzung von UF_6 zur Uran-Isotopentrennung (Abschnitt 1.3), führte zu einem weitreichenden Anschlag der Fluorchemie. Da Uranhexafluorid, welches dem Fluor hinsichtlich seiner Reaktivität kaum nachsteht, im Tonnenmaßstab hergestellt werden musste, wurde die Entwicklung großtechnischer Prozesse, Materialien und Ausrüstung für die Synthese des Fluors und die Handhabung flüchtiger reaktiver Fluoride enorm beschleunigt.^[11] Aus diesen Arbeiten gingen neue fluorierte Kunststoffe, Schmiermittel, Ventile, metallische Werkstoffe, Passivierungstechniken und umfassendes Wissen über physikalisch-chemische Eigenschaften, sowie viele weitere Errungenschaften hervor, ohne die die moderne Fluorchemie undenkbar wäre.^[282,284,285] Einen ähnlich großen Einfluss hatte das Interesse an potenten Oxidationsmitteln wie Chlortrifluorid als Komponente in Raketentreibstoffen.^[286,287] Schon 1945 waren Fluoride von allen nicht radioaktiven Elementen (+ Th und U) außer der Edelgase dargestellt worden.^[267]

1.9.2 Platinfluoride und die Oxidation von Sauerstoff und Edelgasen

Obwohl die Fluorierung des Platins eine der ersten mit elementarem Fluor durchgeführten Reaktionen war, kannte man bis 1957 nur eines seiner Fluoride, das PtF_4 . Ein von *Moissan* vermutetes PtF_2 konnte bis heute nicht tatsächlich präpariert werden,^[260] *Tressaud* berichtete jedoch 1976 über ein $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Pt}^{\text{IV}}\text{F}_6$.^[288] Während IrF_6 bei 260 °C im Fluorstrom aus Iridiummetall gebildet wird,^[278,279] gelang die Isolation des Platinhexafluorids erst, indem ein Platindraht nahe einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Oberfläche in einer Fluoratmosfera auf etwa 1000 °C erhitzt wurde. Einmal gestartet bildet die exotherme Reaktion flüchtiges, tiefrotes PtF_6 neben nichtflüchtigem PtF_4 .^[289,290] Es ist wohl das am wenigsten stabile und reaktivste aller bekannten Hexafluoride und kann nur isoliert werden, wenn die bei niedrigeren

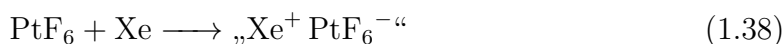
Temperaturen favorisierte Zersetzungsreaktion nach Gleichung (1.37) durch schnelles Abkühlen unterbunden wird.^[289,290]



Die Elektronenaffinität von 7.09 eV macht PtF_6 zu einem der stärksten bekannten molekularen Oxidationsmittel.^[291]

Bartlett und *Lohmann* fluorierten PtCl_2 und andere Platinverbindungen in einem Kieselglasrohr. Aus dem anfänglich bei 200 °C aus PtCl_2 gebildeten Tetrafluorid wurde bei 350 °C erstmals das dunkelrote Platinpentafluorid erhalten. Bei einer Temperatur, die zur Fluorierung des Glases unter Freisetzung von Sauerstoff und SiF_4 ausreichte, entstand zusätzlich eine rote Verbindung, die bei 100 °C sublimierte und sehr heftig mit Natronlauge reagierte. Dies veranlasste *Bartlett* zur Annahme, es müsse sich um ein Oxidfluorid in hoher Oxidationsstufe, PtOF_4 , handeln.^[292,293] Genauere chemische Analysen zeigten allerdings die tatsächliche Zusammensetzung PtO_2F_6 auf.^[294] Zunächst war völlig unklar, welcher Art diese Verbindung ist. Es wurde erwogen, dass es sich um ein Platinoxidfluorid mit Platin in der Oxidationsstufe +X handeln könnte. Die auf eine kubische Struktur hinweisenden Linien des Pulver-Röntgendiffraktogramms sowie Rechnungen zur Gitterenergie, das chemische Verhalten und Messungen der magnetischen Suszeptibilität ließen schließlich nur den Schluss auf ein Salz aus zwei bis dahin unbekanntenen Ionen, O_2^+ und PtF_6^- , zu.^[293,294]

Zwar waren mit OF_2 ,^[273–275] O_2F_2 ,^[276] O_3F_2 ,^[295] und O_2F_4 ,^[296] bereits einige Sauerstofffluoride bekannt, allerdings wurden diese durch Reaktion von Fluor mit Sauerstoffverbindungen (OF_2 durch Reaktion von NaOH-Lösung mit Fluor) oder durch elektrische Hochspannungsentladungen in einer Mischung aus Fluor und Sauerstoff gebildet. Sauerstoff wird hier also durch die Entladung ionisiert. Dagegen zeigte sich, dass PtF_6 im Stande ist, molekularen Sauerstoff, O_2 , selbst bei Zimmertemperatur und ohne Einwirkung von Licht zu oxidieren. Diese Erkenntnis und Betrachtungen zu Ionisierungsenergien, Ionenradien und der Gitterenergie resultierender Verbindungen führten letztlich zur Annahme, dass auch Xenon durch PtF_6 nach Gleichung (1.38) zu $\text{Xe}^+\text{PtF}_6^-$ oxidiert werden könnte. Nachdem in den Jahrzehnten zuvor Einige erfolglos versucht hatten Edelgasverbindungen darzustellen,^[297] gelang dies erstmals *Bartlett* 1962.^[298]

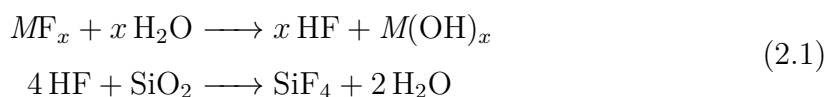


Später wurde zwar gezeigt, dass es sich tatsächlich um $\text{XeF}^+ \text{PtF}_6^- + \text{PtF}_5$ beziehungsweise $\text{XeF}^+ \text{Pt}_2\text{F}_{11}^-$ handelte,^[299] doch der Beweis der Existenz von Edelgasverbindungen war erbracht. Bereits vor *Bartletts* Versuchen vermutete *Rudolf Hoppe*, dass XeF_4 durch Direktfluorierung von Xenon erhältlich sei und schätzte Bindungsenergien und Siedepunkte von XeF_4 und XeF_2 durch Extrapolation aus anderen Fluoriden (F_2 , ClF_3 , BrF_5 , IF_5) ab. Nur wenige Wochen nach *Bartletts* Bericht erschien die Veröffentlichung der Synthese von XeF_2 durch elektrische Ladung in einer Mischung aus Fluor und Xenon.^[297,300–303] Ebenso parallel arbeiteten *Claassen*, *Selig* und *Malm* an der Synthese des Xenontetrafluorids, deren Beschreibung sogar noch vor der *Hoppes* erschien.^[304] Damit war die Grundlage der vielfältigen Chemie der Edelgase geschaffen.^[305–307]

O_2PtF_6 bildet mit Kaliumfluorid KPtF_6 . Es bietet also einen Zugang zu Hexafluoridoplatinat(V)-Salzen. Die Gas-Festkörper-Reaktion verläuft allerdings sehr unkontrolliert und bildet auch K_2PtF_6 . In IF_5 gelöst verläuft die Reaktion zwar sauber, allerdings reagiert auch IF_5 mit O_2PtF_6 unter Gasentwicklung und Ausfällung eines IF_6^+ -Salzes.^[293,308] Gegenüber HF ist O_2^+ stabil, hierin löst sich O_2PtF_6 allerdings kaum. Andere Dioxygensalze wie O_2AsF_6 und O_2SbF_6 lösen sich jedoch gut in HF und können mit Fluorid-Donoren O_2F bilden. Dieses ist ein extrem starkes Eielektronen-Oxidationsmittel. O_2AsF_6 kann sehr einfach dargestellt werden, indem Mischungen aus O_2 , F_2 und AsF_5 im Tageslicht photolysiert werden.^[309] Die Elektronenaffinität von O_2^+ ist 12.13 eV^[310] und O_2F steht hinsichtlich seiner Fluorierungsstärke in Konkurrenz mit KrF_2 .^[293,310] Bereits bei -30°C zerfällt es aber zu O_2 und O_2F_2 und dieses weiter zu O_2 und F_2 .^[310,311] Diese Lösungen oxidieren PtF_6^{2-} zu PtF_6^- , was einen einfacheren Zugang zu PtF_6^- -Salzen darstellt, als die Umsetzung von O_2PtF_6 mit Alkalimetallfluoriden. Allerdings bilden die Salze von PtF_6^- und AsF_6^- Mischkristalle.^[310] Fällt man aus der Lösung von O_2AsF_6 in Fluorwasserstoff durch Zusatz von Kaliumfluorid KAsF_6 aus, kann die überstehende, O_2F -haltige Lösung abdekantiert werden, sodass keine störenden Nebenprodukte entstehen.

2 Arbeitsmethoden

Sowohl die Oxophilie vieler Uranverbindungen, als auch die Hydrolyseempfindlichkeit hochfluorierter Verbindungen erfordern, dass die meisten der in dieser Arbeit eingesetzten und hergestellten Stoffe unter Ausschluss von Luft gehandhabt werden. Oft können bereits Spuren von Sauerstoff oder Wasser zur Bildung relevanter Mengen an Nebenprodukten führen. So neigen z. B. viele Fluoride zu wasserkatalysierter Reaktion mit Glas gemäß Gleichung (2.1)^[312] und Uranhalogenide werden leicht mit Uranoxiden verunreinigt, welche Probleme bei Folgereaktionen verursachen können.



Fein zerteiltes Uranmetall oder Uranhydrid reagieren ebenso wie viele Amide gar pyrophor unter Flammerscheinung oder Explosion mit Luftbestandteilen. Darüber hinaus werden für den Umgang mit verflüssigten Gasen wie Ammoniak oder Cyanwasserstoff als Lösungsmittel spezielle Apparaturen, z. B. für die Filtration oder die Präparation von Einkristallen, benötigt, die über die übliche Standard-*Schlenk*technik,^[313,314] die den Ausschluss von Luft garantiert, hinaus gehen. Zudem gebietet die Toxizität flüchtiger Verbindungen wie Cyanwasserstoff die Arbeit in geschlossenen Apparaturen, wann immer dies möglich ist. Nicht zuletzt sind Reaktionen mit Fluor und flüchtigen Fluoriden nur in dagegen beständigen Apparaturen, z. B. aus Metall oder fluorierten Kunststoffen, möglich.

Die verwendeten Techniken und Apparaturen werden im Folgenden näher beschrieben. Zu allgemeinen, aber auch spezielleren Arbeitsmethoden der anorganischen Chemie, sei auf die bestehende Literatur verwiesen.^[195,314–320]

2.1 Arbeiten unter Luftausschluss

2.1.1 Schutzgasanlage

Für Arbeiten im Feinvakuum oder unter Argonatmosphäre wurde eine Schutzgasanlage aus Glas eingesetzt. Anhand der Skizze in Abbildung 2.1 sollen die Besonderheiten erläutert werden. Eine Schutzgasanlage besteht aus einem Schutzgas- und

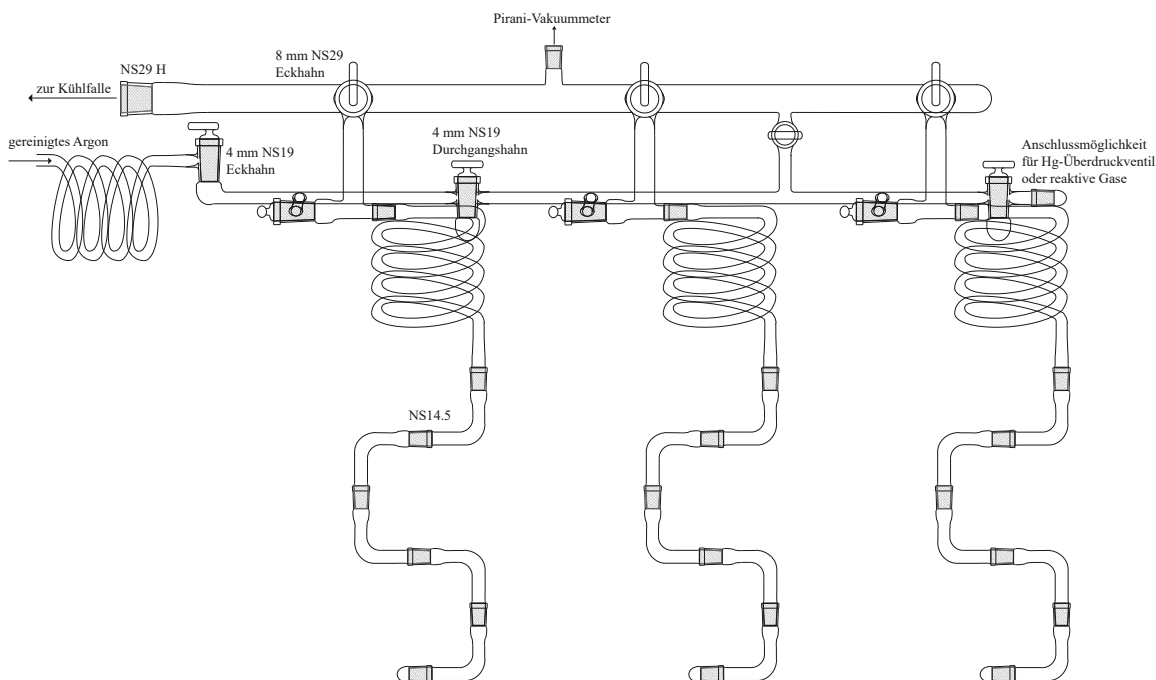


Abbildung 2.1. Schematische Zeichnung einer Schutzgasanlage.

einem Vakuumstrang, die üblicherweise über eine Reihe von Zweiwegehähnen (Abgriffe) so verbunden sind, dass entweder Schutzgas oder Vakuum an einem Gummischlauch anliegt, an den geeignete Reaktionsgefäße angeschlossen werden können. Viele der im Rahmen dieser Arbeit gehandhabten Verbindungen sind derart reaktiv gegenüber Luftbestandteilen, dass ein Einsatz von Gummischläuchen an dieser Stelle nicht möglich ist, da diese der Diffusion von Luft und Wasser zu wenig Widerstand entgegensetzen.^[321] Eine Berechnung hierzu findet sich in der Master's Thesis von Matthias Fichtl.^[322] Insbesondere bei geringen Ansatzgrößen und Arbeiten im Vakuum fällt dieser Einfluss ins Gewicht. Außerdem sind Gummischläuche chemisch nicht sonderlich beständig und gasen flüchtige Verbindungen aus. Stattdessen sind hier eine Glasrohrspirale und mehrere Glaswinkelstücke mit gefetteten Normschliffen angebracht. Dieses flexible Glasteil lässt sich ähnlich wie ein Schlauch handhaben, wenn die Schliffe frisch gefettet sind. Die Spirale dient dabei zum Abbau mechanischer Spannungen, die bei einem geraden Rohr zum Glasbruch führen würden. Auch der Einsatz von Zweiwegehähnen wird vermieden. Ein Paar *Schiffscher* Hochvakuumhähne bietet eine größere Diffusionsbarriere und neigt weniger zu Lecks durch Risse im Fettfilm.^[318] Die Konstruktion mit zwei Einweghähnen statt einem Zweiweghahn ermöglicht auch ein Nachfetten aller Hähne unter Argon-Gegenstrom und in Verbin-

dung mit einem Absperrhahn vor dem Schutzgasstrang, dessen Evakuierung, was bei einem Standard-Schlenkrochen nicht möglich ist. Außerdem kann so der Schutzgasstrang zum Verteilen von anderen, reaktiven Gasen genutzt werden.

Der Schutzgasteil wird mit gereinigtem Argon versorgt (vgl. Abschnitt 2.1.2), während der Vakuumteil von einer Drehschieberpumpe (z. B. *Vacuubrand* RZ9, Förderleistung $8.9 \text{ m}^3/\text{h}$, Endpartialdruck bis $4 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$, oder *Edwards* RV5, Förderleistung $5.8 \text{ m}^3/\text{h}$, Endpartialdruck bis $2 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$) ständig evakuiert wird. Die Pumpe ist über eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle mit Bypass (Abbildung 2.2) angeschlossen. Die Kühlfalle dient dabei dem Ausfrieren von Öldämpfen aus der Pumpe. Zum Rückhalten von eventuell auftretenden Lösungsmitteldämpfen aus dem Rezipienten muss eine zusätzliche Kühlfalle eingesetzt werden – am besten bereits vor dem Abgriff, um eine Verunreinigung der Apparatur durch adsorbiertes Lösungsmittel zu vermeiden. Über den Bypass kann die Pumpe nach dem Abschalten mit Argon befüllt werden, ohne dieses in der Kühlfalle zu kondensieren. Die Druckentlastung muss erfol-

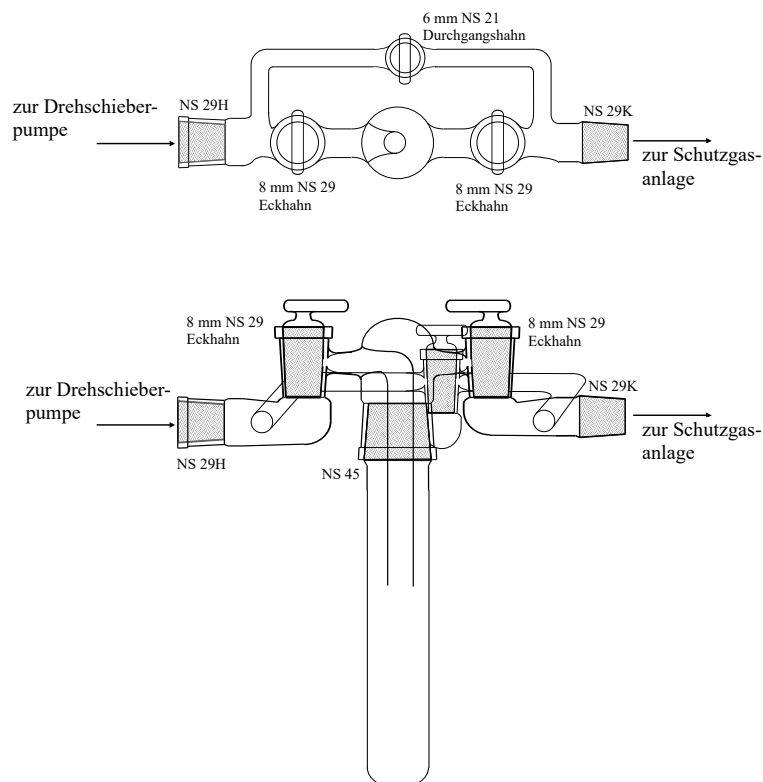


Abbildung 2.2. Zeichnung einer Kühlfalle mit Bypass. Oberes Bild: Ansicht von Oben, Unteres Bild: Seitenansicht

gen, um ein Aufsteigen des Pumpenöls in die Anlage zu verhindern. Die Verwendung von Schutzgas ist dabei vorteilhaft, da sich unter Umständen reaktive Bestandteile im Öl anreichern können. Ebenso ermöglicht dieser Aufbau, den Auffangbehälter der Kühlfalle im laufenden Betrieb unter Schutzgas abzunehmen und zu reinigen, ohne dass Luft in die Anlage gelangt.

Der Druck im Vakuumstrang der Anlage wird von einem Pirani-Vakuum-Messgerät (z. B. *Vacuubrand* VAP 5, oder *Thyracont* VD84, Anzeigebereich von $1 \cdot 10^{-3}$ bis 100 mbar, vgl. Abschnitt 2.5.2) gemessen.

2.1.2 Gasreinigung

Als Schutzgas wird bevorzugt Argon verwendet, da dieses im Gegensatz zu Stickstoff völlig inert ist, wohingegen letzterer z. B. mit vielen Metallen Nitride bilden kann. Außerdem bildet Argon im Gegensatz zu Stickstoff im Reaktionsgefäß ein Schutzgaspolster aus, da es eine größere spezifische Dichte als Luft besitzt (bezogen auf trockene Luft (15 °C, 1 bar): $1.380^{[323]}$). Ein Nachteil von Argon ist, dass es bei Kühlung mit Flüssigstickstoff kondensiert. Alle für diese Arbeit verwendeten Schutzgasanlagen wurden mit Argon der Reinheit 4.6 bis 5.0 (Reinheit 99.998 % , *Westfalen AG*, oder 99.999 % *Praxair*) versorgt. Da diese Reinheit nicht immer genügt, wird das Argon vor jeder Anlage wie folgt gereinigt (Abbildung 2.3): Nach Durchströmen eines mit Paraffinöl gefüllten Blasenzählers zur Flusskontrolle, wird das Gas zunächst sukzessive in Trockenrohren aus Glas getrocknet. Die Rohre sind nach abnehmendem Wasserdampfpartialdruck über dem Trockenmittel (in Klammern umgerechnet aus Angaben in mTorr) mit Kieselgel (267 mPa), Kaliumhydroxidschuppen (267 mPa), Molsieb 4 \AA (107 mPa) und Sicapent (Phosphorpentoxid auf inertem Trägermaterial, *Merck KGaA*; 3 mPa) befüllt.^[318] Dabei ist anzumerken, dass der Gleichgewichts-Wasserdampfpartialdruck in der Regel nicht erreicht wird, da das Gas dazu zu schnell hindurchströmt. Außerdem verschlechtert sich die Aufnahmefähigkeit, vor allem des Kieselgels, mit zunehmendem Wassergehalt.

Anschließend werden verbleibende Verunreinigungen wie Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenwasserstoffe, etc. mit heißem Titanschwamm entfernt.^[324] Dieser befindet sich in einem Kieselglasrohr, das von einem Rohrofen auf 700 bis 900 °C erhitzt wird (die Temperatur wird mit zunehmendem Alter des Titanschwamms erhöht). Bei dieser Temperatur reagiert Titan mit nahezu allen denkbaren Verunreinigungen außer den Edelgasen. Wasserstoff diffundiert bei der gegebenen Temperatur durch

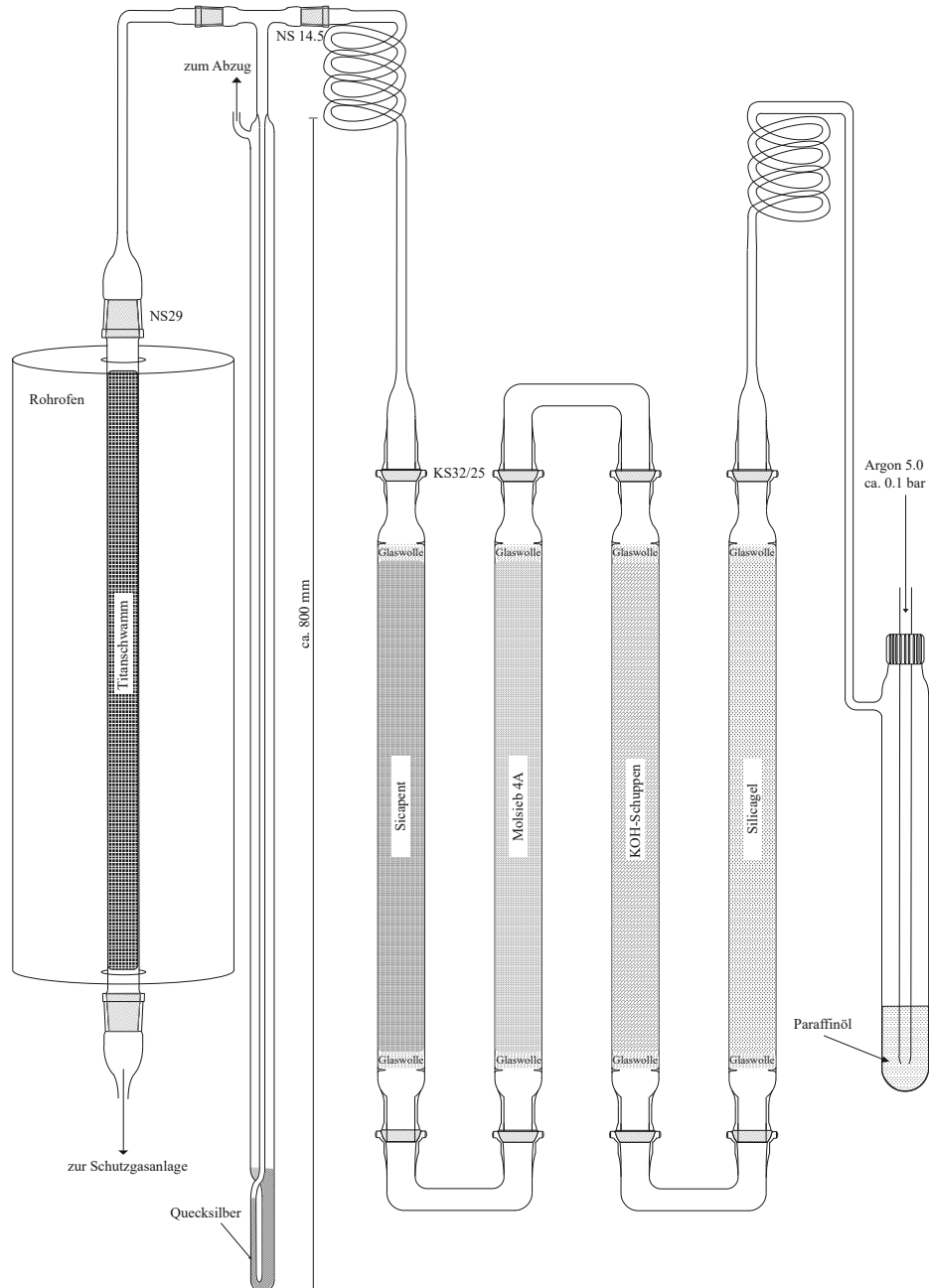


Abbildung 2.3. Zeichnung einer Argon-Reinigungsanlage mit Titanschwamm. Nach dem Durchströmen eines mit Paraffinöl gefüllten Blasenjäblers mit Rückschlagventil (rechts) werden Trockenmittel mit absteigendem Wasserdampfpartialdruck (Silicagel, KOH, Molsieb, Sicapent) durchlaufen. Ein Quecksilber-Überdruckventil schützt vor zu hohem Druck.

das Kieselglas und wird so ebenfalls zum Teil entfernt. Sämtliche Verbindungen zwischen einzelnen Anlagenteilen nach dem Blasenähler bestehen aus Glasrohren mit Schliffverbindungen, um die Diffusion von Luft und Wasser in die Anlage zu verhindern. Als weitere Maßnahme gegen das Eindringen von Luft wird das Argon mit 0.1 bar Überdruck eingespeist (Niederdruckregler *GOK* GW-Regler, Typ 61-V 500, 30 bis 200 mbar, Volumenstrom (Luft): 50 NL/min).

Zwischen der Trockenkaskade und dem Titanschwammrohr befindet sich ein Quecksilber-Überdruckventil. Dieses gewährleistet zum einen, dass sich kein zu großer Überdruck in der Anlage aufbauen kann, zum anderen ermöglicht es bei der Entnahme von Argon stets den Druck in der Anlage zu kontrollieren und den gewünschten Überdruck in der Anlage aufrecht zu erhalten.

2.1.3 Handschuhkasten

Können Operationen, die Luftausschluss benötigen, nicht unter vertretbarem Aufwand an der Schutzgasanlage durchgeführt werden, wie zum Beispiel das Abwiegen von Substanzen, oder das Messen von Infrarotspektren, dann muss ein Handschuhkasten verwendet werden. In dieser Arbeit wurden verschiedene Handschuhkästen der Firma *M. Braun Inertgassysteme GmbH* (Garching) verwendet. Ein Handschuhkasten besteht aus einem Edelstahlblechkasten, der auf einer Seite mit einer Glasscheibe versehen ist, in die ein Paar armlange Handschuhe eingelassen ist. Die Argonatmosphäre in dem Kasten wird durch eine Umwälzungs- und Reinigungsanlage (mit BTS-Katalysator aus reduziertem Kupfermagnesiumsilicat und Molsieb)^[325] ständig von eindringendem Sauerstoff und Wasser befreit. Der Gehalt der Handschuhkasten-Atmosphäre an diesen störenden Verunreinigungen wird auf einem Monitor angezeigt. In der Regel wird ein Gehalt von deutlich unter 5 ppm Sauerstoff und Wasser erreicht. Um Geräte ein- und auszuschleusen, ist eine sekurierbare Schleuse vorhanden. Unter Sekurieren versteht man das Evakuieren einer Apparatur mit darauffolgendem Fluten mit Argon. Geräte, die einem inneren Überdruck von einer Atmosphäre nicht standhalten, müssen geöffnet oder vorher evakuiert werden, da diese sonst in der Schleuse platzen können. Dickwandige Schraubglasflaschen (z. B. GL45 Duran Laborglasflaschen der Firma *Schott*) können zum Transfer zwischen Handschuhkästen benutzt werden.

Die Atmosphäre im Handschuhkasten gewährt schlechtere Bedingungen als mit korrekt durchgeführter Schlenktechnik erreichbar. Zum einen wird die verhältnismä-

ßig große Schleuse weniger gründlich evakuiert als ein einzelnes Reaktionsrohr an der Schutzgasanlage und kann auch nicht ausgeheizt werden (vgl. Abschnitt 2.1.4). Zum anderen ist das Argon im Handschuhkasten grundsätzlich weniger rein, da die Reinigung über Titanschwamm fehlt und weil sich verunreinigende Gase, die nicht mit den Absorbieren reagieren, in der Atmosphäre anreichern können. Dies sind vor allem Stickstoff und organische Lösungsmittel, wenn kein Aktivkohlefilter verbaut ist. Zudem besteht der Handschuhkasten aus großen Oberflächen, die entsprechend dem Dampfdruck des Wassers über dem zur Trocknung verwendeten Molsieb mit Wassermolekülen bedeckt sind. Außerdem bieten die Gummihandschuhe eine große Fläche, durch die Luft und Wasser diffundieren können. Das Arbeiten an der Schutzgasanlage ist daher, wenn möglich, vorzuziehen.

2.1.4 Arbeitsweise

Alle Schutzgasanlagen sollten vor der ersten Inbetriebnahme inklusive aller Anbauteile evakuiert und auf Leckagen untersucht werden. Dabei hilft ein Hochfrequenz-Vakuumprüfer, der auf der druckabhängigen Gasentladung durch Anregung mit der hochfrequenten Hochspannung eines Teslatransformators basiert (z. B. HF-Vacuum-Prüfer VP22 von *Leybold*).^[326] Damit lassen sich auch feine Kapillarlecks im Glas aufspüren, da diese Stellen die Entladung bündeln und dadurch hell aufleuchten, wie in Abbildung 2.4 zu sehen ist. Ebenso werden im regulären Betrieb neue Glasgeräte untersucht. Da auf Glasoberflächen in der Regel große Mengen Wasser adsorbiert sind, muss die Schutzgasanlage nach der Installation und sämtliche Reaktionsgefäße vor der Benutzung, am dynamischen Vakuum der Schutzgasanlage mit einem Bunsenbrenner bis zum Erscheinen der gelben Natriumflamme ausgeheizt werden. Dies erfolgt üb-

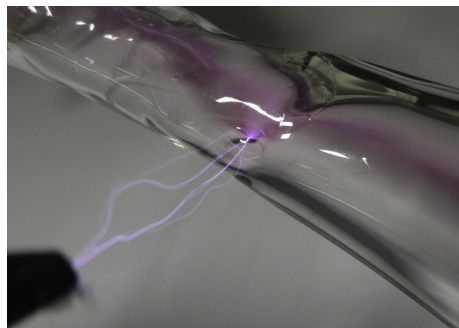


Abbildung 2.4. Lecktest mit einem Hochfrequenz-Lecktester. Ein kleines Loch im Glas bündelt die Funken des Lecktestgeräts zu einem hellen Punkt.

licherweise dreimal, wobei zwischen den einzelnen Durchgängen jeweils in der Hitze mit trockenem Argon gespült und dann am dynamischen Vakuum auf Raumtemperatur abgekühlt wird, woraufhin erneut mit Argon gespült wird. Auf diese Weise kann anhaftendes Wasser weitgehend entfernt werden. Für die Handhabung besonders hydrolyseempfindlicher Stoffe, wie z. B. des später besprochenen O_2PtF_6 (Kapitel 5), kann die Glasoberfläche durch Fluorierung noch gründlicher getrocknet werden (vgl. Abschnitt 2.3.5). Das Innere der Schutzgasanlage kommt nach der Inbetriebnahme nur durch das Leerpumpen von neu angeschlossenen Reaktionsgefäßen mit Luft in Kontakt. Um diese Luftfreiheit zu erhalten, sind im Betrieb einige Punkte zu beachten: Die abschließenden Schliffkappen auf den Abgriffen werden grundsätzlich nur entfernt, wenn der Argonhahn des Abgriffs geöffnet ist und so im Gegenstrom gearbeitet werden kann. Wird ein bereits unter trockenem Schutzgas stehendes Gerät angeschlossen, wird zunächst der Anschluss durch lockeres Aufstecken auf den Abgriff mit Argon gespült und dann erst die dichte Schliffverbindung hergestellt. Der Hahn am Gerät wird erst nach üblicherweise dreimaligem Sekurieren der Leitung geöffnet. Das Öffnen von Apparaturen erfolgt grundsätzlich im Argon-Gegenstrom, um das Eindringen von Luft so gut wie möglich zu verhindern. Nach dem Verschließen wird nach Möglichkeit drei Mal sekuriert. Bei der Handhabung flüchtiger Verbindungen erfordern diese Schritte Kühlung, um den Dampfdruck zu senken, wobei darauf geachtet werden muss, dass eventuell kondensiertes Argon vor dem Verschließen der Apparatur entfernt wurde.

2.1.5 Reaktionsgefäße

Als Standard-Reaktionsgefäße für Arbeiten unter Schutzgas werden sogenannte Schlenkrohre oder -kolben verwendet. Dabei handelt es sich allgemein um Gefäße, die mit Hilfe von Glasschliffverbindungen komplett luftdicht verschlossen werden können und die über einen Hahn zum Anschluss an eine Schutzgasanlage verfügen. Konkret handelt es sich bei den hier hauptsächlich eingesetzten Gefäßen um einseitig rund zugeschmolzene Rohre, die am anderen Ende einen Normschliff-29-Kern (NS 29 K) tragen. Mittig befindet sich ein seitlicher Ansatz mit NS 14.5 K, an dem zum Beispiel Ampullen oder spezielle Aufsätze für Markröhrchen befestigt werden können (vgl. Abbildung 3.3). Am oberen Ende ist seitlich ein *Schiffscher* Hahn (NS19 Bohrung 4 mm) angebracht, dessen Ausgang eine NS14.5-Hülse zum Anschluss an die Schutzgasapparatur trägt. Abbildung 2.5 zeigt eine maßstabsgetreue Skizze eines

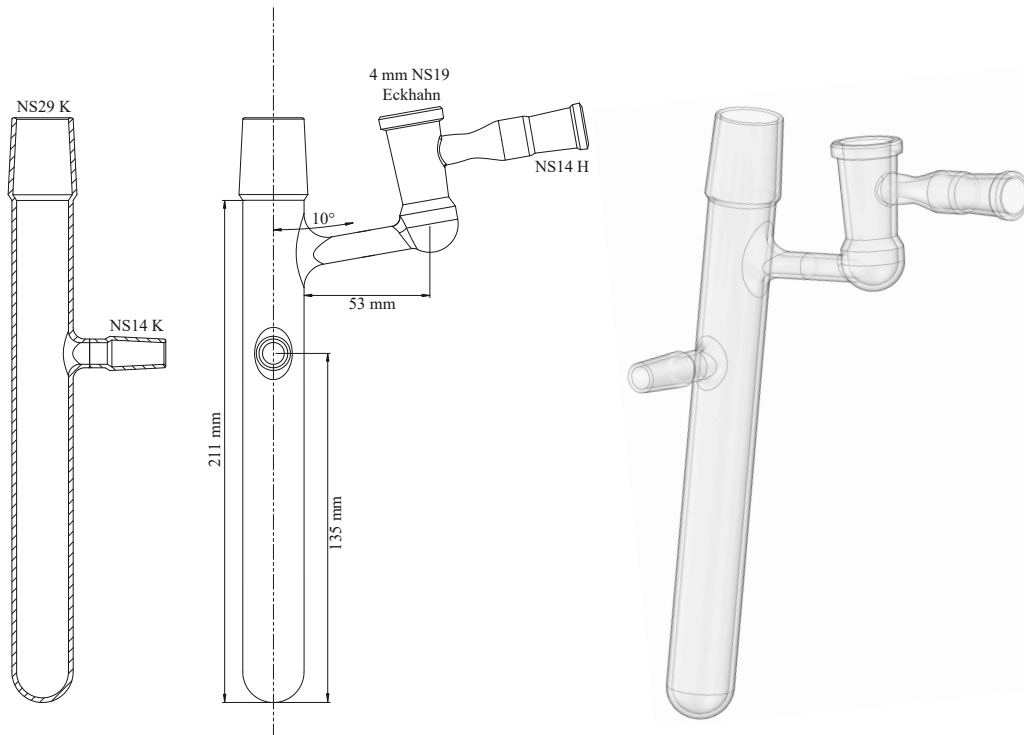


Abbildung 2.5. Mitte: Konstruktionszeichnung eines Schlenkrohrs, Links: Schnitt entlang der gestrichelten Linie, Rechts: Perspektivische Ansicht.

solchen Schlenkrohrs. Die verwendeten *Schiffschen* Hochvakuumhähne gewähren im Vergleich zu einfachen Hähnen mit durchbohrten Pressglasküken dauerhafte Dichtigkeit durch längere Diffusionsstrecken. Bei Benutzung unter Vakuum werden die Küken zudem automatisch in die Schliffhülse gepresst. So kann auch bei tiefen Temperaturen über Jahre Vakuum gehalten werden, während sich die häufig verwendeten Durchgangshähne mit Vollglasküken beim Abkühlen lockern und so ihre Dichtigkeit verlieren. Vor allem für Ansätze mit flüssigem Ammoniak, die oft lange bei -40°C gelagert werden, ist diese Eigenschaft wichtig. Sämtliche Schliffe werden mit Gabelklemmen gesichert, um ein unbeabsichtigtes Öffnen bei leichtem Überdruck zu verhindern.

2.1.6 Verwendete Schliffette

Für Arbeiten wie sie in dieser Dissertation beschrieben sind, dient Ramsay-Fett, weich (Kautschuk, Paraffinwachs und Vaseline, *Oerlikon Leybold-Vacuum*, max. Arbeitstemperatur: 30°C , Dampfdruck bei 20°C : 10^{-4} mbar) als Standard-Schliffett. Dieses Fett

gewährt Dichtigkeit bei tiefen Temperaturen und unter Ammoniakatmosphäre, ist jedoch nicht für Temperaturen über 30°C oder in oxidierender Atmosphäre geeignet. Völlig ungeeignet ist dieses Fett auch in Gegenwart der meisten unpolaren Lösungsmittel. Unter diesen Bedingungen wird mit Kel-F- (Polychlortrifluorethen, *Roth*, Einsatztemperatur: 0 bis 150°C, Dampfdruck bei 25°C: $< 10^{-3}$ mbar) oder PTFE-Pasten (z. B. *Klüber* Barrierta L55/3 HV, Einsatztemperatur: -25 bis 260°C, Dampfdruck bei 20°C: 10^{-10} mbar) gefettet. Der Dampfdruck der Fette ist vor allem im Hochvakuum relevant, da ein zu hoher Dampfdruck des Fetts den erreichbaren Enddruck limitieren kann. Als günstiges Fett mit niedrigem Dampfdruck wird Lithelen verwendet (im Hochvakuum ausgeheizte Lithiumseifen, *Leybold*, Arbeitstemperatur: 0 bis 150°C, Dampfdruck 10^{-8} mbar).

2.2 Arbeiten mit verflüssigten Gasen

Die im Folgenden beschriebenen Techniken lassen sich für viele verflüssigte Gase oder Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck bei Raumtemperatur, wie SO_2 , Cl_2 , HCN , Br_2 und andere anwenden, werden aber am Beispiel des wasserfreien Ammoniaks beschrieben, da dieses in dieser Arbeit am meisten verwendet wurde. Da Ammoniak bereits bei -33.4°C siedet, müssen spezielle Apparaturen verwendet werden, in denen unter Luftausschluss Ammoniak verflüssigt, gereinigt und umkondensiert werden kann. Auch Prozesse wie Filtrationen oder Extraktionen benötigen besondere Geräte, die im Folgenden besprochen werden. Methoden zur Präparation von Proben zur Analyse werden im entsprechenden Abschnitt beschrieben (Kapitel 3).

2.2.1 Anlage zum Arbeiten mit Ammoniak

Zur Bereitstellung von gereinigtem, flüssigem Ammoniak dient die in Abbildung 2.6 skizzierte Ammoniakanlage. Im linken Teil der Anlage kann Ammoniak in Vorratsgefäße destilliert werden, in denen es gereinigt wird. Der rechte Teil stellt eine Schutzgasanlage dar, wie sie oben beschrieben wurde. Bei dieser ist der Schutzgasstrang zusätzlich an das Ammoniakvorratsgefäß angeschlossen, wodurch zwischen Argon und Ammoniak gewechselt werden kann. An die Ammoniakanlage ist eine Flasche mit unter Druck verflüssigtem Ammoniak (wasserfrei, Reinheit 3.8, *Praxair*) über einen Druckminderer angeschlossen. Von den beiden Kühlfallen wird üblicherweise nur eine genutzt. Darin befindet sich etwa ein Gramm Natrium, welches sich im Ammoniak mit

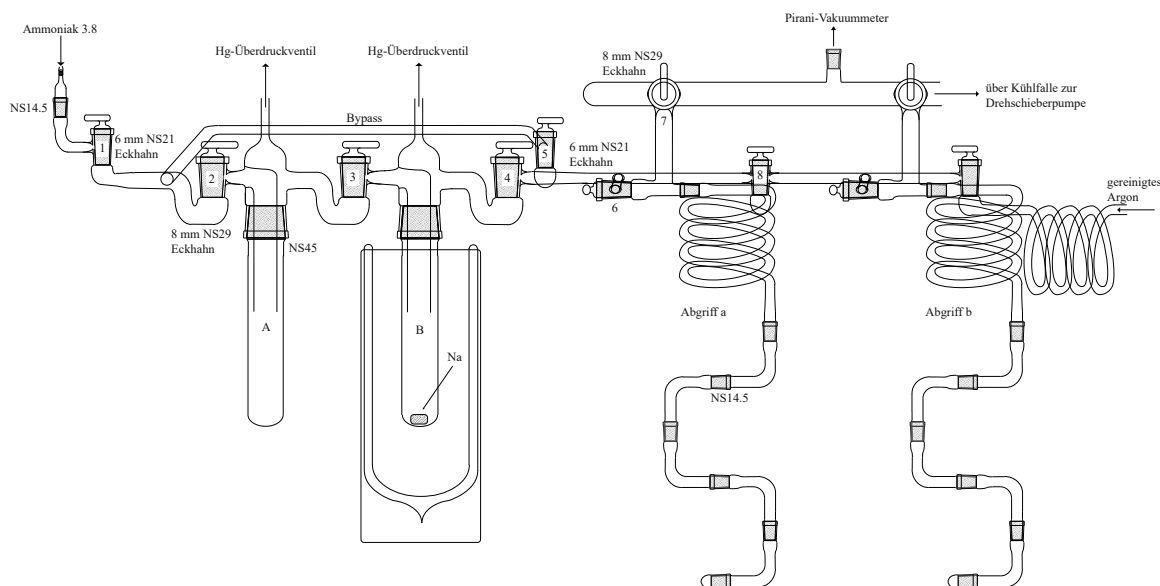


Abbildung 2.6. Schematische Zeichnung einer Ammoniakanlage.

blauer Farbe löst und so mit enthaltenem Wasser und Sauerstoff reagieren kann. Sehr langsam findet auch eine Reaktion mit Ammoniak zum Amid statt, wobei Wasserstoff freigesetzt wird. Verunreinigungen z. B. durch Eisenverbindungen können diese Reaktion stark beschleunigen und müssen vermieden werden. Die blaue Farbe dient gleichzeitig als Indikator. Ist alles Natrium abreagiert, so wird die Lösung farblos. Durch die zweite Kühlfalle ist die Möglichkeit gegeben, die Reinigung zweistufig durchzuführen und das Ammoniak nach der Trocknung mit Natrium noch weiter mit Kalium zu reinigen oder Ammoniak aus Reaktionsansätzen abzudestillieren ohne den Vorrat zu verunreinigen. Die Vorratskühlfalle wird ständig mit einem Trockeneis/Isopropanol-Bad in einem Dewargefäß gekühlt. Dieses Gemisch eignet sich hervorragend für die Arbeit mit flüssigem Ammoniak, da reines Ammoniak bei -77.8°C fest wird.^[195] Trockeneis sublimiert bei -78.5°C .^[327] Aufgrund der Gefrierpunktniedrigung durch gelöstes Natrium liegt das Ammoniak somit in der Regel als Flüssigkeit im Vorratsgefäß vor, was die Handhabung erleichtert.

Zum Befüllen eines Reaktionsgefäßes mit Ammoniak wird dieses zusammen mit der gesamten Rohrleitung bis zur Ammoniak-Vorratsfalle evakuiert und anschließend in einem Trockeneis/Isopropanol-Bad gekühlt. Wird dann der Hahn 4 geöffnet und die Kühlung unter B entfernt, so kondensiert Ammoniak über. Anschließend wird die Kühlung wieder hergestellt und der Hahn geschlossen. Während des Vorgangs soll stets ein deutlicher Unterdruck herrschen. Nach mehrmaligem Sekurieren der ammo-

niakführenden Leitungen kann das Reaktionsgefäß dann abgenommen werden. Soll ein Prozess oder eine Reaktion durchgeführt werden, wobei ein Überdruck entstehen kann oder soll Ammoniak aus einem Schlenkrohr abgedampft werden, so kann das Quecksilber-Überdruckventil der Kühlfalle A über den Bypass zugeschaltet werden. Um volumetrisch mit Ammoniak zu arbeiten, kann bei geringer Anforderung an die Genauigkeit eine Gaspipette nach Abbildung 2.7 genutzt werden. Diese besteht aus einem T-förmigen Glasrohr, dessen seitlicher Ansatz graduiert ist. Dort hinein wird die benötigte Menge flüssiges Ammoniak aus der Vorratsfalle destilliert. Hahn 6 wird dann geschlossen und das Ammoniak in das Reaktionsgefäß überführt. Dies sollte bei gleicher Temperatur geschehen wie die Volumenabmessung, da sonst durch unterschiedlichen Dampfdruck der abgemessene Wert verfälscht wird. Für genaueres Arbeiten wird ein Tensieudimeter nach *Hüttig* oder ein Masseflussregler benötigt.^[232]

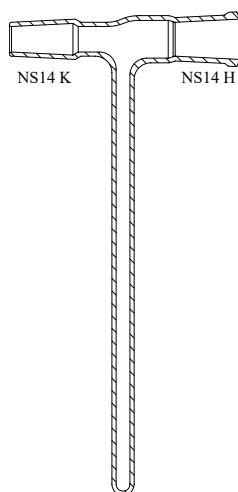


Abbildung 2.7. Zeichnung einer Gaspipette im Querschnitt.

2.2.2 H-Rohre

Zur Durchführung einfacher Filtrationen, z. B. im Zusammenhang mit Fällungsreaktionen, werden H-Rohre mit Sinterglasfritte verwendet.^[328] Diese bestehen im Prinzip aus zwei Schlenkrohren, die über ein Querrohr, in dem sich eine Sinterglasfritte (G3 oder G4) befindet, verbunden sind. Die beiden Hähne sind ebenfalls über ein T-Stück mit einer NS14.5-Hülse, zum Anschluss an die Ammoniakanlage, miteinander verbunden. Die beiden Schenkel des H-Rohres sind zueinander gekippt, sodass

das Filtrat während der Filtration nicht in die Schliffkappen fließt. Abbildung 2.8 zeigt eine Konstruktionszeichnung und eine perspektivische Darstellung eines solchen H-Rohres. Die Schliffkerne sind im Betrieb mit Schliffkappen verschlossen. Der Einsatz von Magnetrührfischen in beiden Schenkeln ist empfehlenswert, wobei diese mit Glas ummantelt sein sollten, wenn mit Alkalimetalllösungen gearbeitet wird, da das üblicherweise verwendete PTFE von solchen Lösungen reduziert wird.

Für eine Filtration muss das H-Rohr zunächst inklusive des Querrohrs mit der Fritte eingekühlt werden. Der Hahn am Schenkel mit der zu filtrierenden Lösung wird geschlossen, sodass sich hier ein leichter Überdruck aufbauen kann. Der andere Hahn bleibt aus Sicherheitsgründen geöffnet. Die Lösung oder Suspension wird durch vorsichtiges Kippen des H-Rohrs auf die Fritte gegossen, während der andere Schenkel gekühlt bleibt. Bei Bedarf kann der ungekühlte Schenkel vorsichtig mit der Hand erwärmt werden, damit die Filtration zügig vonstatten geht. Die Filtration sollte für den Fall eines Siedeverzuges am zugeschalteten Überdruckventil erfolgen. Soll der Filterkuchen gewaschen werden, so wird das Filtrat unter Rühren verdampft während der andere Schenkel gekühlt wird, sodass Ammoniak überdestilliert. Dabei sollten beide Hähne geöffnet sein. Muss ein Ansatz, zum Beispiel zur Kristallisation vor der Filtration, länger in einer Kühltruhe gelagert werden, kann die Filtration auch dort

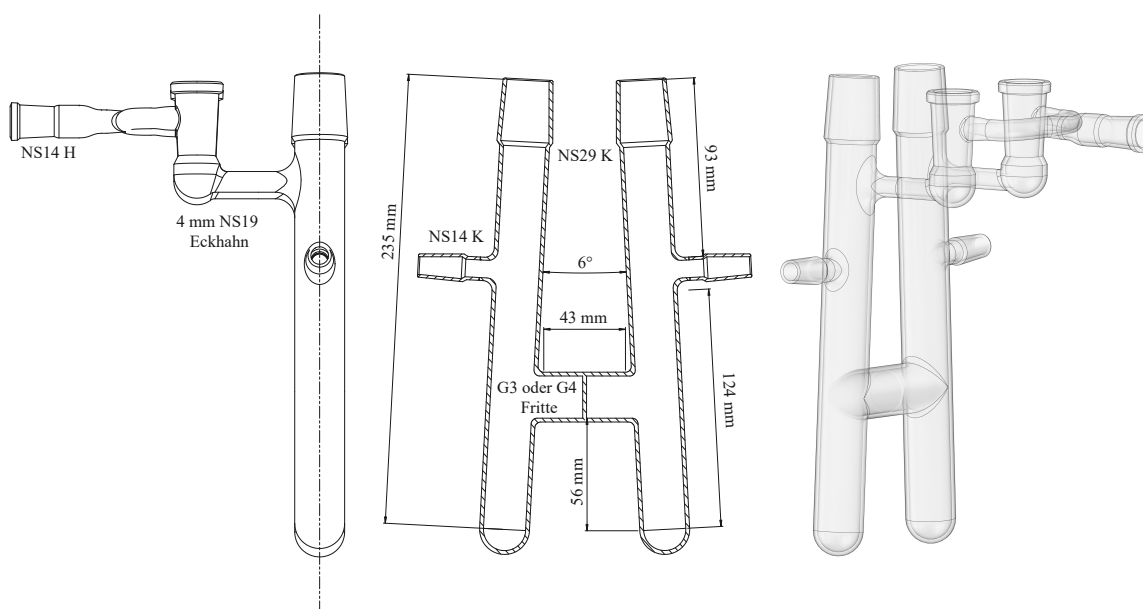


Abbildung 2.8. Konstruktionszeichnung eines H-Rohres. Links: Seitenansicht, Mitte: Schnitt entlang der gestrichelten Linie, Rechts: Perspektivische Darstellung.

direkt im verschlossenen H-Rohr durchgeführt werden. Geschickte Platzierung des H-Rohres in der Kühltruhe derart, dass ein Schenkel die immer etwas kältere Wand der Truhe berührt, genügt um innerhalb von ein oder zwei Tagen genügend Ammoniak zum Waschen des Rückstandes überzudestillieren.

2.2.3 Ammoniakextraktor

Zur mehrfachen Extraktion löslicher Substanzen aus unlöslichen Feststoffen mit flüsigem Ammoniak wird ein Ammoniakextraktor nach *Heymer* und *Schneider* verwendet, wie er in Abbildung 2.9 skizziert ist.^[329] Die Schliffkerne sind im Betrieb mit Schliffkappen verschlossen. Außerdem ist es von großem Vorteil, Rührfische in beiden Schenkeln einzusetzen. Das nach oben hin mit einem NS29-Kernschliff versehene Lösungsgefäß ist unten durch eine Glasfritte (G3 oder G4) abgeschlossen und geht danach in ein enges Überlaufrohr über. Dieses endet etwa auf mittlerer Höhe eines Auffangrohres, welches nach unten hin geschlossen und nach oben hin mit einem NS29-Kernschliff versehen ist. Beide Rohre sind über einen NS19-Durchgangshahn mit 4 mm Bohrung miteinander verbunden. Das Lösungsgefäß verfügt zudem über einen 4 mm NS19-Eckhahn mit NS14.5-Schliffhülse zum Anschluss an die Ammoniakanlage. Beide Rohre sind so weit voneinander entfernt, dass sie jeweils einzeln, aber auch gemeinsam in einem Dewargefäß gekühlt werden können.

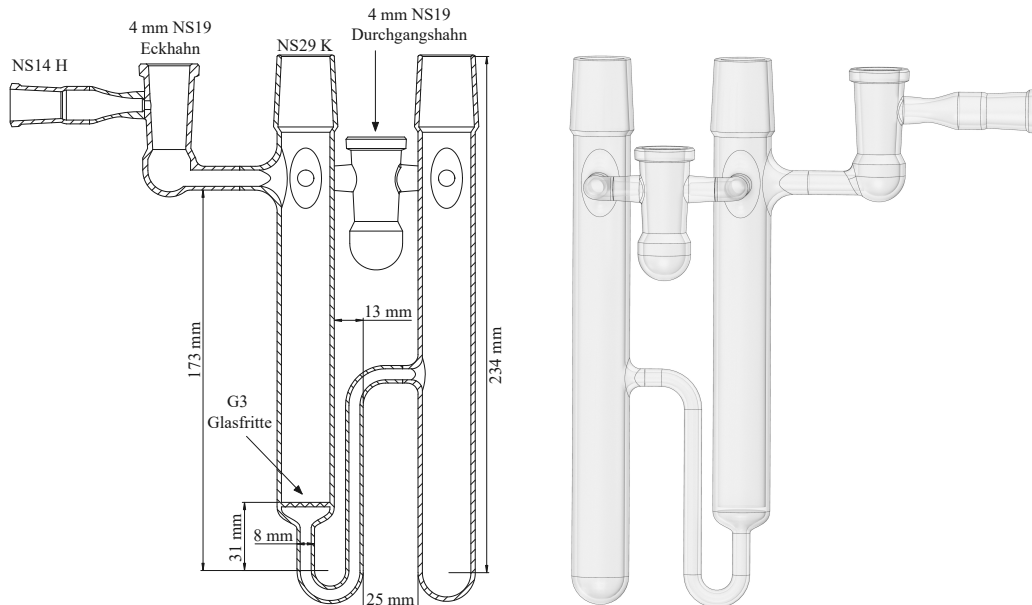


Abbildung 2.9. Konstruktionszeichnung eines Ammoniakextraktors.

Um einen Feststoff im Extraktor zu waschen, wird er auf der Fritte vorgelegt und daraufhin Ammoniak einkondensiert, während das Lösungsgefäß gekühlt wird. Zur Filtration werden beide Hähne geschlossen und beide Seiten des Extraktors bis zur Oberseite des Überlaufrohrs gekühlt. Der dadurch entstehende Unterdruck im Auffanggefäß reicht im Normalfall aus, die Filtration zu vollziehen. Bei Bedarf wird die Kühlung unter dem Lösungsgefäß entfernt. Der Eckhahn sollte dann geöffnet bleiben und ein Überdruckventil zugeschaltet werden, da die Fritte oder das Überlaufrohr verstopfen könnten. Für eine erneute Extraktion wird das Ammoniak aus dem Auffanggefäß verdampft und über den geöffneten Durchgangshahn in das gekühlte Lösungsgefäß geleitet, wo es wieder kondensiert. Der Extraktor kann auch gut zur Einleitung von Gasen wie z. B. Ozon in eine ammoniakalische Lösung genutzt werden. Durch die Fritte ist dann eine feine Zerteilung der Gasblasen gewährleistet und entstehende Niederschläge können einfach abfiltriert werden.

2.2.4 Arbeiten in Druckgefäßen

Gefettete Schlifffverbindungen mit Gabelklemmen halten nur einem geringen Überdruck von etwa einem Bar stand, bevor diese sich öffnen. Wird Ramsayfett eingesetzt und das Gefäß inklusive der Schlicfe auf -40°C gekühlt, so kann erfahrungsgemäß ein Druck von ca. drei Bar in den oben beschriebenen Schlenkrohren erreicht werden, bevor diese platzen (häufig am Ansatz des NS29-Normschliffes). Aus Sicherheitsgründen sollten aber nur wenige hundert Millibar Überdruck in ihnen gehandhabt werden. Ammoniak baut jedoch schon bei Zimmertemperatur einen Druck von etwa 8.6 bar auf.^[330] Soll also flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel bei Temperaturen über seinem Siedepunkt bei Normaldruck verwendet werden, können keine Standard-Glasgeräte mehr verwendet werden. Entweder greift man dann auf sogenannte Bombenrohre zurück – beidseitig verschlossene dickwandige Ampullen aus Duran- oder Kieselglas – oder man verwendet für noch höhere Drücke Autoklaven. Letztere werden hier nicht behandelt.

2.2.4.1 Bombenrohre

Eine einfache Möglichkeit, Reaktionen mit Ammoniak unter gemäßigtem Überdruck durchzuführen, besteht in der Verwendung von Bombenrohren. Diese ermöglichen, im Gegensatz zu Metallautoklaven, eine optische Kontrolle des Reaktionsgemisches und

lassen sich kostengünstig in größerer Zahl herstellen. Die hier verwendeten Bombenrohre eignen sich z. B. für Experimente mit flüssigem Ammoniak bis zu einer Temperatur von etwa 60 °C, oder einem Druck von etwa 30 bar (vgl. Abschnitt 2.2.4.4). Geheizt wird mit Hilfe eines Aluminiumblocks mit Bohrungen für mehrere Bombenrohre und einen Temperaturfühler (Pt 1000 in V2A-Rohr), der von der Heizplatte eines Magnetrührers (*Heidolph* MR Hei-Standard mit Temperaturregler EKT Hei-Con, Genauigkeit ± 1 °C) erhitzt wird.

Die Bombenrohr-Rohlinge (Abbildung 2.10) bestehen aus einem kurzen Duranglasrohr von 15 cm Länge und 8 mm Durchmesser, das an einem Ende rund zugeschmolzen ist und am anderen Ende eine NS14.5-Schliffhülse trägt. Zum Anschluss an die Schutzgasanlage wird ein Adapter aus zwei NS14.5-Normschliffen (Kern und Hülse) und einem 4 mm NS19-Durchgangshahn verwendet. Zum Befüllen der Bombenrohre im Handschuhkasten werden lange, enge Glastrichter verwendet, da die Abschmelzstelle unbedingt frei von Verunreinigungen sein muss, um belastbar und dicht zu werden. Vor allem hochschmelzende Verbindungen, wie Uranoxide bedecken sonst die Oberfläche und verhindern das ordentliche Verschweißen des Glases, was zu Kapillarlecks führen kann. Insbesondere Lithiumionen diffundieren in das Glas und verändern seine Struktur derart, dass es spröde und anfällig für Temperaturschwankungen wird. Die Bombenrohre dieses Formats dürfen maximal ca. 4 cm hoch mit Ammoniak befüllt werden (vgl. Abschnitt 2.2.4.4). Zum Abschmelzen wird ein Bombenrohr bis zur Füllhöhe des Ammoniaks in flüssigen Stickstoff getaucht und dann vorsichtig auf etwa 12 cm Länge abgeschmolzen. Zum Schutz vor Kratzern werden die fertigen Bombenrohre in Papierhüllen gepackt und dann noch im eingefrorenen Zustand in einer Stahlhülse untergebracht. Diese schützt andere Bombenrohre und den Experimentator im Fall des Zerplatzens eines Bombenrohrs beim Auftauen. Unter Druck stehende Bombenrohre müssen stets mit großer Vorsicht gehandhabt werden. Gummierete Kevlarhandschuhe, ein langärmliger Labormantel, sowie ein Visier schützen vor Glassplittern. Die Betrachtung der Rohre unter einem Stereomikroskop erfordert, Visier und Schutzbrille abzunehmen. Eine einschwenkbare Polycarbonatscheibe (ca.

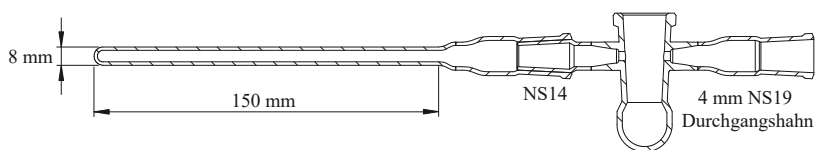


Abbildung 2.10. Konstruktionszeichnung eines Bombenrohrs mit Schutzgasadapter.

25 × 25 cm) zwischen Objektiv und Bombenrohr dient dann als Schutz. Das Bombenrohr muss dabei unbedingt gegen Herunterfallen gesichert werden.

2.2.4.2 Filtrationsbombenrohre

Zur Filtration von Lösungen in verflüssigten Gasen unter Druck können Bombenrohre mit eingesetzter Glasfritte verwendet werden. Der Rohling (Abbildung 2.11) ist dann an beiden Enden mit NS14.5-Schliffhülsen versehen. Eine dieser Hülsen wird mit dem entsprechenden Schutzgasadapter verschlossen, die andere mit einem Glasstopfen. So besteht die Möglichkeit, Edukte auf verschiedenen Seiten der Fritte vorzulegen, um diese später langsam durch Extraktion zu vereinigen. Sollen alle Edukte bereits vermengt vorgelegt werden, empfiehlt es sich grundsätzlich, dieses Gemenge auf der Seite des Stopfens vorzulegen. Diese Seite wird dann zuerst abgeschmolzen und anschließend wie mit einem Bombenrohr ohne Fritte weiter verfahren. Wird das Eduktgemenge auf der anderen Seite vorgelegt, können beim Aufkondensieren von Ammoniak Teile der Edukte durch die Fritte gewaschen werden, wodurch Niederschläge auf beiden Seiten der Fritte entstehen können und so keine saubere Filtration mehr möglich ist. Durch wechselndes Kühlen und Heizen des Filtrationsbombenrohres kann wie im H-Rohr filtriert und gewaschen werden.

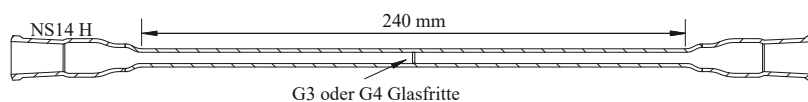


Abbildung 2.11. Konstruktionszeichnung eines Filtrations-Bombenrohres mit Schutzgasadapter.

2.2.4.3 Kontinuierlicher Ammoniakextraktor

Zur langwierigen Extraktion schwerlöslicher Substanzen bietet es sich an, einen automatischen Extraktor analog zu einem Soxhletextraktor zu verwenden, wie er in Abbildung 2.12 gezeichnet ist.^[328,331] Einmal befüllt und zugeschweißt wird der dort hineingegebene Feststoff extrahiert, solange Kühlwasser bereitgestellt wird. Der Extraktor besteht im wesentlichen aus drei Blasen **A**, **B** und **C**. **A** dient als Sumpfkolben, in dem das Extrakt gesammelt wird, **B** ist von einem Kühlmantel umgeben und enthält eine Fritte sowie ein Steigrohr und **C** dient als Vorlagekolben, in dem nach beendeter Extraktion überschüssiges Lösungsmittel gesammelt und durch Abschmelzen entfernt werden kann. Das zu extrahierende Material wird auf Fritte **a** vorgelegt und

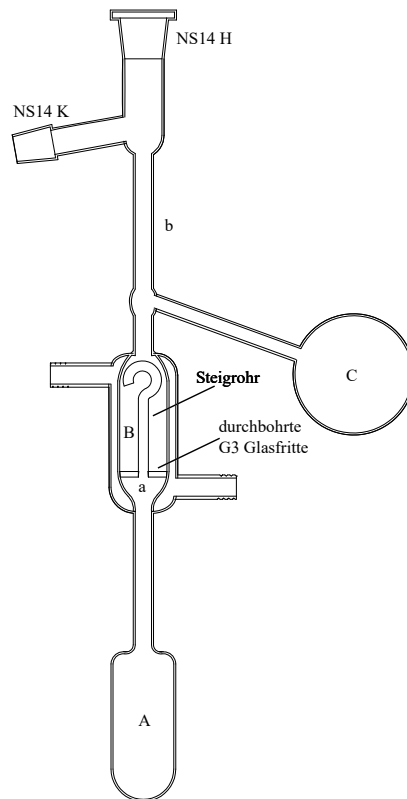


Abbildung 2.12. Zeichnung eines kontinuierlichen Ammoniakextraktors.

Ammoniak in **A** einkondensiert. Dieses wird dann mit flüssigem Stickstoff eingefroren, sodass bei **b** unter Vakuum abgeschmolzen werden kann. Durch die Wasserkühlung um **B** wird nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur ein ausreichender Temperaturgradient erzeugt, der kontinuierlich Ammoniak aus **A** verdampfen, durch das Steigrohr aufsteigen und an der gekühlten Wand von **B** kondensieren lässt. Das kondensierte Ammoniak läuft dann durch den zu extrahierenden Feststoff und die Fritte wieder zurück nach **A**.

2.2.4.4 Auslegung von Bombenrohren

Da die Druckbeständigkeit von Duranglasampullen begrenzt ist, muss sowohl die Druckfestigkeit der Ampulle, als auch der zu erwartende Druck mit ausreichender Sicherheitsreserve abgeschätzt werden. Für die Berechnung der Druckfestigkeit ste-

hen verschiedene Methoden zur Verfügung. Die *SCHOTT-AG* gibt für ihr DURAN® Borosilikatglas 3.3 folgende Formel an:^[332]

$$p = \frac{Wd \cdot 20 \cdot \frac{K}{S}}{Ad - Wd} \quad (2.2)$$

Ad	Außendurchmesser in mm
Wd	Wanddicke in mm
p	Druckfestigkeit in bar
$\frac{K}{S} = 7 \frac{N}{\text{mm}^2}$	zulässige Beanspruchung entsprechend der Norm DIN EN 1595: Druckgeräte aus Borosilikatglas 3.3 - Allgemeine Grundsätze für Berechnung, Herstellung und Prüfung. Dieser Wert berücksichtigt bereits kleine Kratzer, wie sie im normalen Umgang mit Glas entstehen können. Für das unversehrte feuerblanke Rohr gilt ein Wert von $10 \frac{N}{\text{mm}^2}$

Durch die Fertigungstoleranzen der Glasrohre entsteht eine Unsicherheit des maximalen Drucks. Da die beiden fehlerbehafteten Größen Außendurchmesser und Wanddicke nicht korrelieren, wird die Gaußsche Fehlerfortpflanzungsformel zur Berechnung gewählt.

$$\Delta p = \sqrt{\left(-\frac{Wd \cdot 20 \cdot \frac{K}{S}}{(Ad - Wd)^2} \cdot \Delta d\right)^2 + \left(\left(\frac{20 \cdot \frac{K}{S}}{Ad - Wd} + \frac{Wd \cdot 20 \cdot \frac{K}{S}}{(Ad - Wd)^2}\right) \cdot \Delta Wd\right)^2} \quad (2.3)$$

Für DURAN® Borosilikatglas 3.3 Rohre von *SCHOTT* gelten folgende Toleranzen für in dieser Arbeit verwendete Rohrgrößen: In Gleichung (2.2) ist nach DIN EN 1595 mit S zwar bereits ein nicht näher bestimmter Sicherheitsbeiwert enthalten, der dem Festigkeitsverhalten von Borosilikatglas 3.3 auch bei ungünstigen Umgebungsbedin-

Tabelle 2.1. Toleranzen verwendeter Rohrgrößen.

Ad /mm	Toleranz /mm	Wd /mm	Toleranz /mm
8	±0.14	1.5	±0.08
10	±0.14	1.5	±0.08
18	±0.18	1.8	±0.09
19	±0.18	1.8	±0.09

gungen Rechnung trägt, allerdings gilt die Gleichung nur für spannungsfreie Röhren mit offenen Enden und gleichmäßiger Wanddicke, die nicht thermisch belastet werden.

Im Handbuch der präparativen anorganischen Chemie von *G. Brauer* ist eine alternative Formel zum Abschätzen der Druckfestigkeit von Glasrohren angegeben.^[318] Sie gilt für Rohre mit Wandstärken von 1 – 3 mm und für Temperaturen bis zu 50 °C unter der Transformationstemperatur des Glases.

$$p = \frac{Ad^2 - (Ad - 2Wd)^2}{Ad^2 + (Ad - 2Wd)^2} \cdot \sigma \quad (2.4)$$

Man erhält den Berstdruck p in Bar, wenn Außendurchmesser Ad und Wanddicke Wd in Zentimeter eingerechnet werden. Die Materialkonstante σ beträgt für Kieselglas maximal 500 und für Duranglas 400. Es wird empfohlen, noch mit einem Sicherheitsfaktor von 0.5 bis 0.2 zu multiplizieren um glasbläserische Fehler an der fertigen Ampulle zu berücksichtigen. Bei einem Faktor von 0.24 erhält man ähnliche Werte wie mit Gleichung (2.2).

Dies zeigt, wie konservativ die Berechnung der Druckfestigkeit nach Gleichung (2.2) ist. Diese Gleichung liefert für unbearbeitete Rohre Berstdruckwerte, die am unteren Ende des empfohlenen Sicherheitsbereichs nach *Brauer* liegen, der jedoch für bereits fertig bearbeitete Ampullen unter thermischer Belastung gelten soll. Vergleichend sei angemerkt, dass *Stock* und *Hoffmann* 1903 berichteten, dass Bombenrohre von 10 mm lichter Weite und 1.2 mm Wandstärke in ihren Versuchen mit flüssigem Ammoniak bei 100 °C und 60 bar stets stand hielten.^[331] In der hier vorliegenden Arbeit wurden auch Filtrationsbombenrohre mit ca. 15.5 bar Druck bei 40 °C beaufschlagt, ohne zu bersten. Dagegen zerbarsten zwei Kieselglasrohre mit 2 mm Wandstärke und 8 mm Außendurchmesser, bei einer Temperatur von ca. 120 °C und dementsprechend einem Druck von etwa 90 bar, die nach Gleichung (2.4) zwischen 60 und 150 bar Innendruck überstehen sollten. Die Umhüllung mit zwei aufeinander gestellten Stahlhülsen hielt auch bei dieser heftigen Explosion sämtliche Glassplitter und den festen Inhalt der Bombenrohre zurück.

2.2.4.5 Berechnung der Ansatzgröße im Bombenrohr

Anhand des Berstdrucks einer Ampulle lässt sich die maximale Ansatzgröße berechnen, die bei ordentlicher Verarbeitung der Ampulle noch sicher gehandhabt werden kann. Findet bei der Reaktion keine Gasentwicklung statt, ist einzig

der Dampfdruck des Ammoniaks bei der gegebenen Temperatur relevant (vgl. Tabelle 8.1 im Anhang). Dabei muss die Volumenausdehnung des Ammoniaks beim Erwärmen berücksichtigt werden, da diese Aussage nur zutrifft, solange eine Gasphase über der Flüssigkeit besteht. Die kritische Füllung an flüssigem Ammoniak bei -78°C , bei der gewährleistet ist, dass bis zum Erreichen des kritischen Punktes immer eine Gasphase über der flüssigen Phase existiert, beträgt ca. 32 % (vgl. Tabelle 8.2 im Anhang). Dieser Wert darf auf keinen Fall überschritten werden, da der Druck sonst weit über den Dampfdruck von Ammoniak bei der entsprechenden Temperatur steigen würde. Bis zum kritischen Punkt wird der Druck eines heterogenen Systems aus flüssiger und gasförmiger Phase in einem geschlossenen Gefäß durch den Dampfdruck der Flüssigkeit bestimmt. Das ändert sich jedoch schlagartig, wenn sich die flüssige Phase, durch die erwärmungsbedingte Dichteabnahme, auf den gesamten zur Verfügung stehenden Raum ausdehnt. Dann wird der Druck im Gefäß durch den Kompressionsmodul K beziehungsweise durch dessen Inverses, die Kompressibilität der Flüssigkeit κ bestimmt. Im Vergleich zu Gasen sind Flüssigkeiten nahezu inkompressibel, wenngleich nicht in dem Maße wie Feststoffe. Zum Beispiel entspricht der Kompressionsmodul von gasförmigem Wasser näherungsweise dem Druck (gültig für ideale Gase), während für flüssiges Wasser $K(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 2 \cdot 10^9 \text{ Pa}$ und für Eis von -4°C , $K(\text{H}_2\text{O}_{(s)}) = 1 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$, gilt.^[333] Daher steigt der Druck extrem stark an, wenn sich die Flüssigkeit im Gefäß beim weiteren Erwärmen nicht ausdehnen kann. Zur Veranschaulichung des Druckanstiegs in einem voll befüllten Gefäß soll folgende Rechnung dienen (Gleichungen (2.5) bis (2.7)).¹ Als Beispielflüssigkeit dient Wasser, da dessen Parameter leichter zugänglich sind. Die Kompressibilität beschreibt die Veränderung des Volumens infolge einer Druckänderung nach Gleichung (2.6). Als Volumenänderung wird für diese Rechnung die theoretische Volumenzunahme durch Erhöhung der Temperatur eingesetzt, die mit Hilfe des Raumausdehnungskoeffizienten γ nach Gleichung (2.5) berechnet wird. Tatsächlich kann sich das Volumen der Flüssigkeit kaum ändern, da der Längenausdehnungskoeffizient von Feststoffen um mehrere Größenordnungen kleiner ist als der Raumausdehnungskoeffizient von Flüssigkeiten (Borosilikatglas bei 20°C : $3.3 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}}$,^[332] Wasser bei 20°C : $0.2068 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{K}}$).^[334] Diese geringfügige Ausdehnung des Gefäßes durch Temperaturerhöhung wird vernachlässigt. Der benötigte Druck zur Kompression des Volumens, das sich theoretisch durch die

¹Vielen Dank an dieser Stelle an Tobias Chemnitz für seine Hilfe bei dieser Rechnung.

thermische Ausdehnung einstellen würde auf das Ausgangsvolumen, stellt dann den Druck dar, der sich bei Temperaturerhöhung in einem vollständig mit Flüssigkeit befüllten Gefäß einstellt. Diese Rechnung ist stark fehlerbehaftet und kann keinesfalls zur Abschätzung des Druckanstiegs bei größerer Temperaturänderung verwendet werden, da die Kompressibilität druck- und temperaturabhängig und der Raumausdehnungskoeffizient druckabhängig ist, was hier nicht berücksichtigt wird (z. B. für Wasser bei 20 °C: $\kappa = 45.895 \text{ MPa}^{-1}$ bei 0.1 MPa und 36.063 MPa^{-1} bei 100 MPa).^[335]

Raumausdehnungskoeffizient:

$$\gamma = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \approx \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.5)$$

$$\Delta V = \gamma \cdot \Delta T \cdot V$$

Kompressibilität:

$$\kappa = -\frac{dV}{V dp} = -\frac{\Delta V}{V \Delta p} \quad (2.6)$$

$$\Delta p = -\frac{\Delta V}{V \cdot \kappa}$$

Berechnung des Druckanstiegs: ΔV geht negativ in die Gleichung ein, da es eine Kompression um den Betrag der oben berechneten Volumenausdehnung darstellt.

$$\begin{aligned} \Delta p &= -\frac{\gamma \cdot \Delta T \cdot V}{V \cdot \kappa} = \frac{\gamma \cdot \Delta T}{\kappa} = \gamma \cdot \Delta T \cdot K \\ &= 0.207 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{K}} \cdot 2.08 \text{ GPa} \\ &= 0.53 \frac{\text{MPa}}{\text{K}} = 5.3 \frac{\text{bar}}{\text{K}} \end{aligned} \quad (2.7)$$

V	Volumen
T	Temperatur
p	Druck
γ	Raumausdehnungskoeffizient
κ	Kompressibilität
K	Kompressionsmodul
$\gamma_{(\text{H}_2\text{O}, 20^\circ\text{C})} =$	$0.207 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{K}}$
$K_{(\text{H}_2\text{O}, 20^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})} =$	2.08 GPa

Bei Reaktionen mit Entwicklung von Gasen, wie zum Beispiel Wasserstoff bei der Reaktion von Alkalimetallen mit Ammoniak, gilt für die entstehende Gasmenge folgende Näherung (Gleichung (2.8)), abgeleitet aus dem idealen Gasgesetz.

$$n_{\text{H}_2} = \frac{(p_{\text{max}} - p_{\text{NH}_3@T}) \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot V}{R \cdot T} \quad (2.8)$$

n_{H_2}	in der Reaktion gebildete Stoffmenge Wasserstoff in Mol
p_{max}	Berstdruck der Ampulle
$p_{\text{NH}_3@T}$	Dampfdruck von Ammoniak bei Reaktionstemperatur
V	Volumen der Ampulle in m^3
R	allgemeine Gaskonstante = $8.314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$
T	Temperatur in Kelvin

Daraus kann über die Reaktionsgleichung die maximale Stoffmenge des einzusetzenden Edukts berechnet werden. Auch zu dieser Gleichung soll eine Fehlerrechnung angestellt werden. Dazu wird wieder die Gaußsche Fehlerfortpflanzungsformel angewendet. Der Beitrag der Temperaturvarianz zum Gesamtfehler ist gering und kann vernachlässigt werden. Der Fehler setzt sich daher wie folgt zusammen:

$$\begin{aligned} \Delta n_{\text{H}_2} &= \\ &= \sqrt{\left(\frac{10^5 V}{RT} \cdot \Delta p_{\text{m}}\right)^2 + \left(-\frac{10^5 V}{RT} \cdot \Delta p_{\text{NH}_3}\right)^2 + \left(\frac{(p_{\text{m}} - p_{\text{NH}_3}) \cdot 10^5}{R \cdot T} \cdot \Delta V\right)^2} \quad (2.9) \end{aligned}$$

2.2.5 Bombenrohrknacker

Um Bombenrohre zu öffnen, ist es unabdingbar, den Druck im Inneren durch Abkühlen unter den Siedepunkt des Ammoniaks zu reduzieren. Dazu kann das Bombenrohr mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, um es dann schnell über einem Schlenkrohr im Argon-Gegenstrom mit einem Glasschneider anzuritzen, aufzubrechen und in das Schlenkrohr hineinfallen zu lassen. Dabei kondensiert unweigerlich Luftfeuchtigkeit auf der Außenseite der Ampulle und gelangt mit in das Schlenkrohr, woraus das Wasser aufgrund des nun offenen Bombenrohrs nicht mehr im Vakuum entfernt werden kann. Um dieses Problem zu umgehen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Gerät entwickelt, mit dem Ampullen unter Schutzgas gekühlt, angeritzt und aufgebrochen werden können.

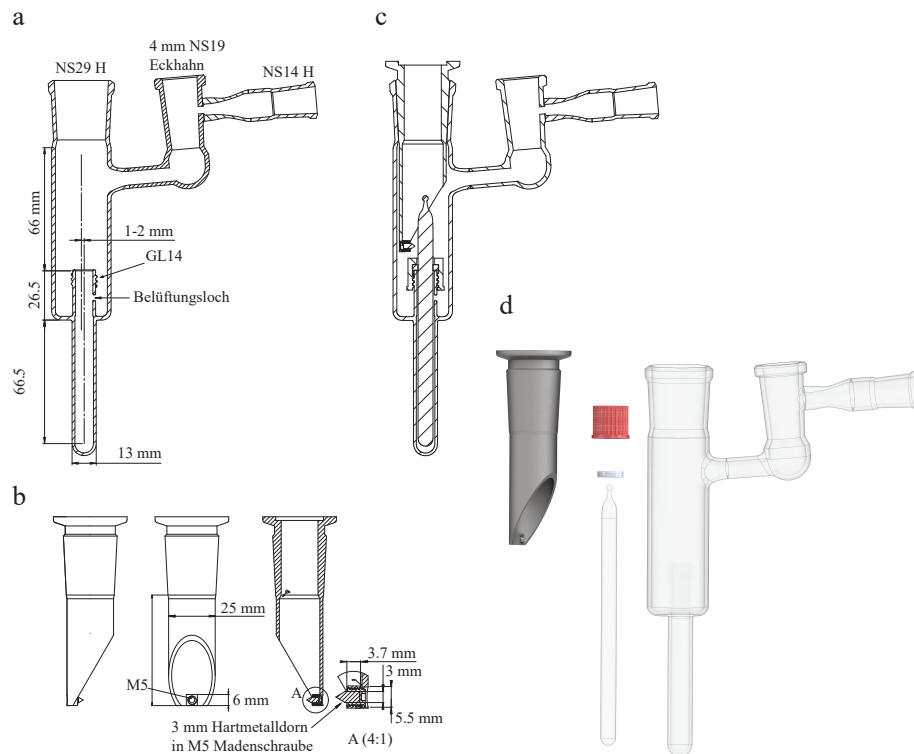


Abbildung 2.13. Konstruktionszeichnung eines Ampullenknackers aus Glas mit Zubehörteilen. **a** zeigt das Glasteil im Schnitt mit Bemaßung. **b** zeigt den Glasschneideeinsatz. Links von der Seite, wie in **c**, in der Mitte frontal mit Bemaßung und rechts im Schnitt mit vergrößertem Detail der Befestigung des Hartmetalldorns. **c** zeigt einen Schnitt durch den Knacker mit eingeschraubter Ampulle und aufgesetztem Glasschneider. **d** ist eine gerenderte Darstellung aller Teile.

Dieser Ampullenknacker (Abbildung 2.13) besteht aus einem kurzen Schlenkrohr, in dessen Boden eine GL14-Quickfitverschraubung um ein bis zwei Millimeter exzentrisch zur Rotationsachse des Schlenkrohrs eingeblasen ist. Hierin kann eine Ampulle eingespannt werden. Zum Aufschrauben der Quickfit-Überwurfmutter dient ein Werkzeug bestehend aus einem Rohr, auf dessen Innenseite mehrere parallele Vertiefungen eingefräst sind, die in die Riffelung der Überwurfmutter greifen. Ein Belüftungsloch ermöglicht auch den Bereich unterhalb der Ampulle zu sekurieren. Ein durch ein angeschweißtes Rohr verlängerter stählerner Schliffkern dient zur Führung eines Hartmetalldorns in der NS29-Schliffhülse des Ampullenknackers um die Ampulle. Durch die exzentrisch angebrachte Quickfit-Verschraubung tangiert der Dorn die Ampulle, wodurch diese einseitig angeritzt wird. Die Silikondichtung der Quickfitverschraubung gewährleistet eine ausreichende seitliche Flexibilität der Ampulle um hierbei den Ampullenknacker nicht zu zerstören. Der Hartmetalldorn

selbst ist in eine M5-Madenschraube eingelötet, die in eine mit dem Stahlrohr verschweißte Mutter gedreht wird, so dass die Position der Spitze fein einstellbar ist. Ein Tropfen eines niedrigfesten Schraubensicherungsklebers (z. B. *Loctite* 222) vermeidet das Verstellen während des Anritzens. Der Glasschneideeinsatz wird anschließend entfernt und ein Stahlrohr mit möglichst genau passendem Durchmesser bis zum Anriss auf die Ampulle aufgeschoben. Vorsichtiges Kippen des Rohres führt dann zum Aufbrechen der Ampulle am Anriss.

Ein Schwachpunkt des gläsernen Ampullenknackers ist die Stelle, an der die Verschraubung in den Boden des Schlenkrohres eingeklebt ist. Dieser Umstand erfordert eine vorsichtige Justage des Hartmetalldorns. Des weiteren kann auch zum Beispiel das Aufbrechen dickwandiger Kieselglasampullen mehr Kraft erfordern, als dieses Glasgerät zulässt.

Daher wurde eine Alternative aus Stahl entwickelt, die diese Schwachstelle nicht aufweist (Abbildung 2.14 und 2.15). Dieses Teil besteht im wesentlichen aus zwei Schliffkernen der Größen NS14.5 und NS29, sowie einer zentralen Quetschringver-

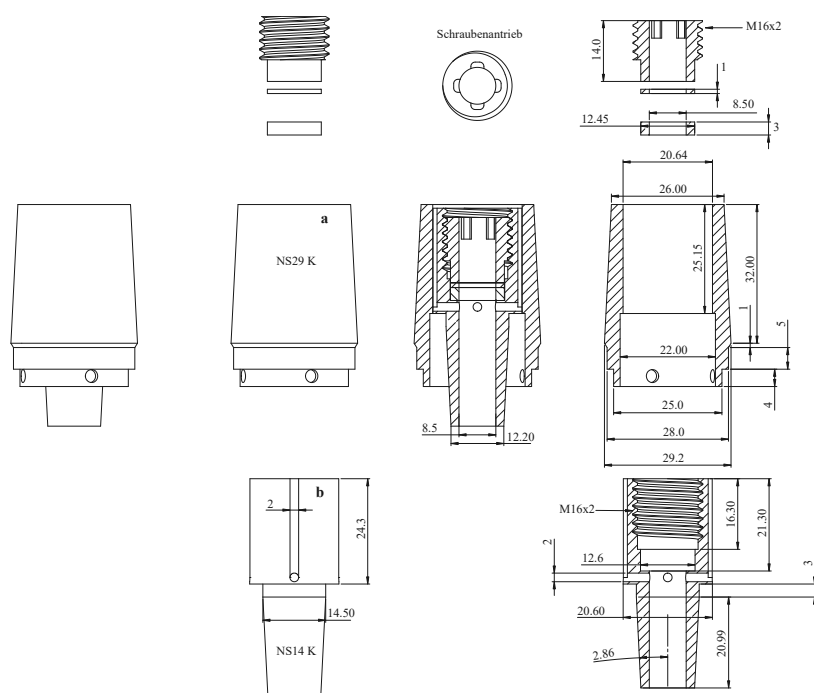


Abbildung 2.14. Konstruktionszeichnung eines Ampullenknackers aus Stahl. Links ist der Metalleinsatz in der Totale gezeigt, daneben in einer Explosionsansicht mit Bemaßung. Die Teile **a** und **b** werden bei der Fertigung verlötet. Rechts ist das zusammengebaute Metallteil im Schnitt dargestellt und daneben wiederum in Explosionsansicht. Bemaßung in Millimeter.

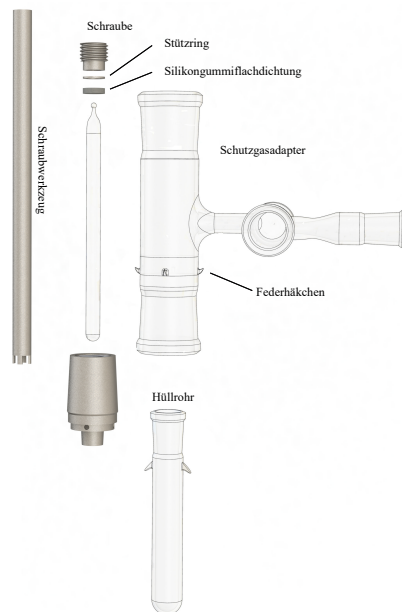


Abbildung 2.15. Gerenderte Darstellung des Ampullenknackers aus Stahl mit Zubehörteilen.

schraubung zur Befestigung einer Ampulle. Der kleinere Schliff wird mit einem Hüllrohr verschlossen, der größere mit einem Adapter zum Anschluss an die Schutzgasanlage, bestehend aus zwei NS29-Schliffhülsen und einem Eckhahn (analog zur Transferapparatur in Abschnitt 2.3.8). Ein handgeführter Glasschneider, bestehend aus einem Rohr mit eingelöteter Hartmetallklinge, vermeidet auch beim Anritzen die ungünstige Belastung von Glasteilen. Die Ausstattung des Schneiders mit einer Hartmetallklinge anstelle eines Dorns ist wichtig, da ein handgeführter Dorn nicht mit genügend Druck so geführt werden kann, dass das Glas angeritzt wird. Zum Einschrauben der Ampulle dient ein einfacher Schraubenantrieb aus vier Einfräsungen in der Quetschschraube, die so mit einem Rohr mit vier dazu passenden Ausschnitten, gedreht werden kann.

Ein großer Nachteil dieser Variante des Ampullenknackers ist jedoch die unterschiedliche Kontraktion von Glas und Stahl beim Abkühlen. Dies ist insbesondere von Nachteil, da die geöffneten Bombenrohre nicht ohne Kühlung aufbewahrt werden können. Eine Lagerung des gesamten stählernen Ampullenknackers zum Beispiel in einer Kühltruhe, führt unweigerlich zu Undichtigkeit. Dieses Problem kann zwar umgangen werden, indem das NS14.5-Hüllrohr durch ein kleines Schlenkrohr ersetzt wird, in das die geöffnete Ampulle transferiert werden kann, jedoch kann diese dann nicht wieder z. B. zum Aussuchen von Einkristallen im Ampullenknacker fixiert werden.

2.2.6 Zugabe definierter Mengen O_2 oder H_2O zu NH_3

Um eine definierte Menge Wasser oder Sauerstoff zu ammoniakalischen Lösungen zu geben, um zum Beispiel Hydrolyse- oder Oxidationsreaktionen zu untersuchen, eignet sich die Zersetzung einer genau abgewogenen Menge eines Hydrats, wie z. B. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$,^[336] oder eines leicht zersetzbaren Oxids wie HgO .^[337] Dazu wird an den seitlichen Schliffkern eines Schlenkrohres nach Abbildung 2.5 eine Ampulle mit Hahn wie in Abbildung 2.10 angeschlossen, in der die entsprechende Substanz vorgelegt wird. Für Hydrate ist es von Vorteil, anstelle eines geraden Schutzgasadapters wie in Abbildung 2.10 einen T-förmigen Schutzgasadapter mit seitlich angebrachtem Hahn zu verwenden, da so das Hydrat im Schutzgas-Gegenstrom durch einen Trichter in die zuvor sekurierte Ampulle gebracht werden kann. Anschließendes Sekurieren, wobei viele Hydrate bereits teilweise zersetzt würden, ist dann verzichtbar. Vorsichtiges Erwärmen der Ampulle mit einer Heißluftpistole setzt eine definierte Menge Wasser aus dem vorgelegten Hydrat, beziehungsweise Sauerstoff aus dem vorgelegten Oxid frei. Eine langsame und gleichmäßige Diffusion des Wassers oder Sauerstoffs in die Lösung wird besonders dann erreicht, wenn das Schlenkrohr dabei nicht unter Vakuum steht, sondern mit Schutzgas gefüllt ist und die Lösung stark gerührt wird. Erfahrungsgemäß sollte eine Überhitzung unbedingt vermieden werden, da Kupfersulfat dann Schwefeltrioxid freisetzen kann und Sauerstoff aus HgO mit der anwesenden Ammoniakatmosphäre Wasser bildet.^[338] Besser ist daher die Verwendung einer genau geregelten Heizquelle, die auf die Zersetzungstemperatur der eingesetzten Stoffe eingestellt wird. Eine vorherige Bestimmung der Zersetzungstemperaturen mittels Thermogravimetrie, unter dem konkret angewendeten Druck, ist empfehlenswert.

2.2.7 Elektrolyse in NH_3

Elektrochemische Reaktionen, wie zum Beispiel die kathodische Reduktion von Metallsalzen in flüssigem Ammoniak, können in einem H-Rohr mit durchbohrten *J-Young*-Hähnen nach Abbildung 2.16 durchgeführt werden. Durch axiale Bohrungen in beiden PTFE-Küben wird je ein 2 mm durchmessender Wolframdraht gesteckt, an den 0.3 mm durchmessende Platindrahtstücke mittels Knallgasbrenner angeschweißt wurden. Daran wiederum befinden sich je etwa 1 cm² große Platinbleche. Bessere Dichtigkeit der Durchführung wird durch Aufbringen einer dünnen PTFE-Fettschicht auf dem Wolframdraht erreicht.

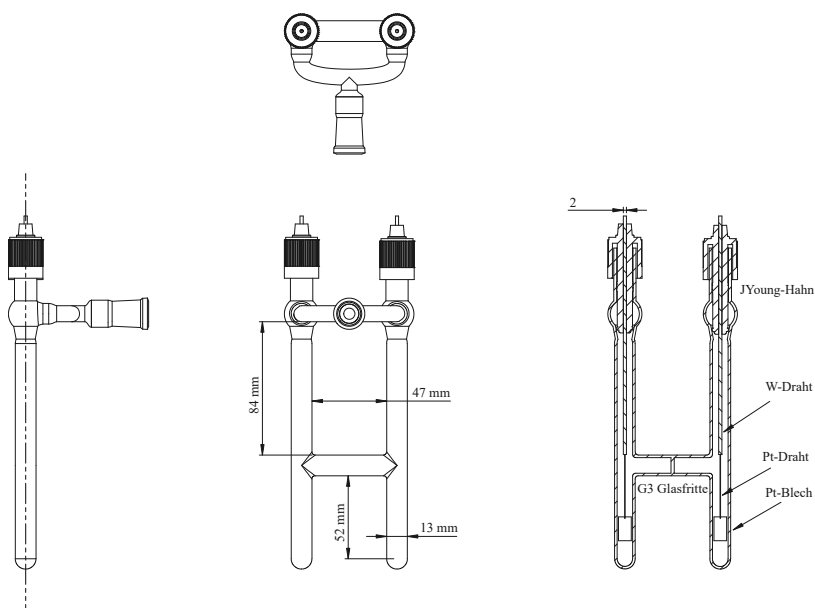


Abbildung 2.16. Konstruktionszeichnung eines H-Rohrs für die Elektrolyse in flüssigem Ammoniak.

2.3 Arbeiten mit elementarem Fluor und flüchtigen Fluoriden

Die extreme Reaktivität des elementaren Fluors – zurückzuführen unter anderem auf die zweithöchste Elektronenaffinität aller Elemente von 3.448 eV^[339] bei einer geringen Dissoziationsenergie des Fluormoleküls von 158 kJ/mol^[340] (vergleichbar mit der des Iods) und auf die mit 3.98 (Allred-Rochow)^[341] höchste Elektronegativität aller Elemente, die hohe Element-Fluor-Bindungsenergien bedingt^[285] – erfordert sehr spezielle Arbeitsmethoden.^[284,312,342,343] So merkte *Otto Ruff* treffend an, dass „*der Erfolg im wesentlichen von der Überwindung der experimentellen Schwierigkeiten abhängt, welche bei den Fluorverbindungen vor allem durch die Unbrauchbarkeit der dem Chemiker sonst geläufigen Apparate bedingt werden.*“^[281] Da Fluor mit allen Elementen, außer Helium, Neon und Argon, fast ausschließlich exotherme Verbindungen eingeht und dabei mit den meisten Metallen bereits bei Raumtemperatur reagiert, ist die Auswahl an verfügbaren Materialien auf solche beschränkt, die sich entweder mit Fluor passivieren, oder deren Reaktion kinetisch stark gehemmt ist.

Für Rohrleitungen, die nicht stark erhitzt werden, eignen sich Kupfer und kohlenstoffarme Edelstähle (z.B. 1.4435/316L), die durch Klemmringverschraubungen oder Lötungen verbunden werden. Korund wird erst ab 650 °C stärker angegriffen und Ni-

ckel kann bis 600 °C verwendet werden.^[342,344] Langfristig wird Korund aber bereits bei 550 °C merklich in Mitleidenschaft gezogen.^[345] Als Obergrenze der Anwendungstemperatur wurden 800 °C empfohlen,^[268] an anderer Stelle ist gar von 1000 °C die Rede.^[312] Bauteile aus Monel (Alloy 400: 65 % Ni, 33 % Cu, 2 % Fe) sind besser geeignet als Nickel, wenn Feuchtigkeit nicht auszuschließen ist, wie zum Beispiel bei Apparaturen, die häufig an Luft geöffnet werden, da Monel und die darauf gebildete Fluoridschicht beständiger gegen Fluorwasserstoff ist.^[268] Bei Arbeiten unter geringem Druck und Temperaturen unter etwa 100 bis 150 °C sind auch fluorierete Kunststoffe wie PTFE (Teflon), PCTFE (KEL-F), FEP oder PFA verwendbar. Bedingt beständig gegen HF-freies Fluor sind auch ausgiebig getrocknete Glasgeräte aus Borosilikatglas (bis 200 °C) oder besser Kieselglas (bis 250 °C).^[268,342] Alle bei der Arbeit mit Fluor verwendeten Teile müssen unbedingt sauber, staub- und fettfrei, sowie frei von organischen Lösungsmitteln sein, da die Reaktion solcher Verunreinigungen mit Fluor sonst die nötige Aktivierungsenergie zur Entzündung des verunreinigten Materials liefern kann. Zudem ist eine gründliche Passivierung aller Teile, mit Ausnahme von Korundbauteilen, nötig. Hochoxydierte Fluoride wie UF_6 oder O_2PtF_6 zeigen sich oft ähnlich oxidationsfreudig wie das Fluor selbst, sodass vergleichbare Maßnahmen beim Umgang mit ihnen getroffen werden müssen. Aber auch Fluorwasserstoff, sowie hydrolyseanfällige Fluoride, die diesen bei Kontakt mit Feuchtigkeit freisetzen, wirken korrosiv und fluorierend auf viele Werkstoffe, sodass ähnliche Einschränkungen hinsichtlich der Materialauswahl gelten.

Zur Lecksuche in Metallapparaturen kann naturgemäß kein Hochfrequenz-Vakuumprüfer verwendet werden. Für Anlagen, in denen unter Feinvakuum gearbeitet werden soll, empfiehlt sich hier die Anwendung eines Wasserstoff-Lecksuchgerätes mit Handsonde (z.B. *MESYTEC* H2100), mit dem die mit Formiergas (10% H_2 in N_2) gefüllte Apparatur abgesucht wird. Leckagen, die eine Konzentration von > 1 ppm H_2 an der Austrittsstelle erlauben, können damit detektiert werden. Größere Leckagen an fluorführenden Leitungen können auch mit Kaliumiodid-Papier detektiert werden.

2.3.1 Fluorierungsöfen

Direktfluorierungen von Feststoffen bei Normaldruck werden üblicherweise in Fluorierungsöfen durchgeführt. Dabei handelt es sich um Rohröfen (vgl. Abschnitt 2.4.1), die doppelwandige Reaktionsrohre beheizen (Abbildung 2.17). Das Außenrohr aus

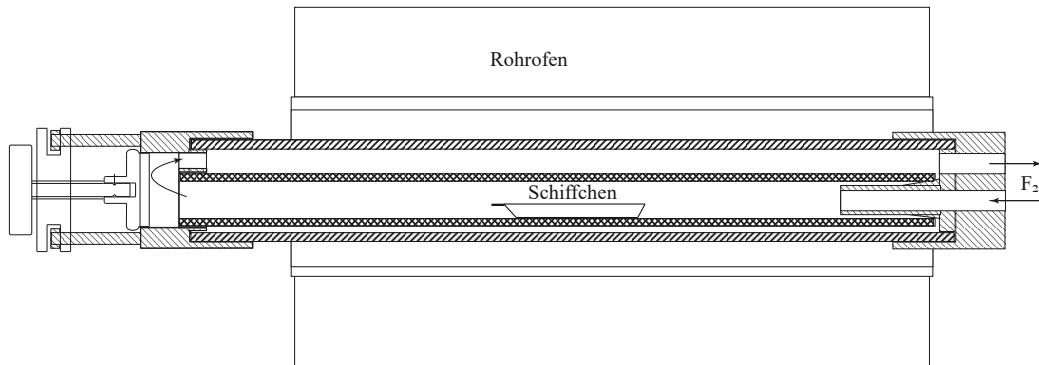


Abbildung 2.17. Schematische Zeichnung eines FluorierungsOfens. Pfeile zeigen die Strömungsrichtung.

gasdichtem Sinterkorund (oder alternativ Nickel) steckt mit einem Ende in einem Nickelbauteil, welches die Ein- und Auslassstutzen für den Gasstrom und einen Nippel zur Aufnahme des Innenrohrs trägt. Dieses Bauteil ist zusammen mit dem RohrOfen an einem Gestell befestigt, so dass das Rohr frei im Raum hängt. Am anderen Ende des Außenrohres ist ein zweites Nickelbauteil mit einer großen Bohrung für das Innenrohr und mehreren kleinen Bohrungen zum Zurückleiten des Gasstroms angebracht. Das Innenrohr, aus dem gleichen Material wie das Außenrohr, ist einfach auswechselbar. Das Außenrohr wird durch einen Deckel verschlossen. Diese Teile sind mit silikat- und boratarmem Aluminiumoxidzement (z. B. *Aremco* Ceramabond 503 oder 671) verkittet. Der Gasstrom gelangt durch den Einlassstutzen in das Innenrohr, wird am Deckel umgelenkt und strömt durch den Raum zwischen Innen- und Außenrohr in Richtung des Auslassstutzens. Zur besseren Nutzung des eingesetzten Fluors werden zwei Öfen in Reihe geschaltet. Bei der sogenannten *Klemm*-Fluorierung (angelehnt an die Synthese von K_2NiF_6 durch *Wilhelm Klemm*)^[346] werden die zu fluorierenden Edukte fein zermörsert und innig gemischt in einem Schiffchen mit einer langen Edelstahlpinzette in das Innenrohr eingebracht. Dieses Rohr schützt den FluorierungsOfen vor Verunreinigungen und kann leicht ausgetauscht und gereinigt werden. Verstäubte oder sublimierende Produkte, die sich im Rohr stromabwärts niederschlagen, können so auch wiedergewonnen werden.

Als Baumaterialien für Schiffchen eignen sich die oben genannten Materialien, aber auch z. B. mit Fluor passiviertes Magnesium bis knapp unterhalb dessen Schmelzpunktes von 650°C . HF, welches bei der Fluorierung wasserhaltiger Edukte immer zugegen ist, kann mit Korund reagieren, mit Magnesiumfluorid dagegen nicht. Dies wirkt

sich unmittelbar auf die Konzentration von HF im Schiffchen aus, wodurch die Gleichgewichtseinstellung beeinflusst wird. Die Wahl des Schiffchenmaterials kann also einen erheblichen Einfluss auf die Produkte einer Fluorierung haben.^[347,348] Glaskohlenstoff wurde erfolgreich als Schiffchenmaterial bis zu einer Temperatur von 400 °C in 10%-igem Fluor getestet. Ab 350 °C bildet sich eine dünne Fluoridschicht, die Interferenzfarben zeigt. Bei 425 °C beginnt diese Schicht zu verblassen und sich in Form kleiner Flöckchen abzulösen (Abbildung 2.18).

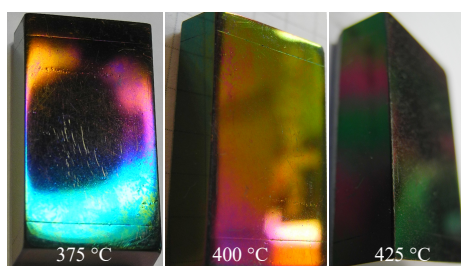


Abbildung 2.18. Fluorierung von Glaskohlenstoff: Links bei 375 °C, Mitte bei 400 °C, Rechts bei 425 °C.

Das in den Fluorierungsöfen eingesetzte Fluor (*Solvay*, Reinheit 2.0) wird üblicherweise im Verhältnis 1:10 bis 1:20 mit gereinigtem Argon verdünnt. Dazu wird je ein Masseflussregler (MFC) für Fluor und Argon verwendet (MFC: *MKS M200*, Anzeigergerät: *MKS PR4000*). Der Gesamtvolumenstrom beträgt in der Regel 20 sccm. Das Fluor wird durch eine mit NaF gefüllte Absorbersäule geleitet, um HF, welches in der Gasflasche immer mit enthalten ist, zu entfernen. Die Fluorgasflasche befindet sich ständig in einem Stahlschrank im Abzug, der mit einem Mechanismus zur Fernmanipulation der Gasflasche ausgerüstet ist. Dadurch werden im Falle eines Brandes des Druckreduzierventils Sekundärbrände verhindert.

Das Aufheizen des Ofens muss langsam erfolgen, wobei sich Schritte von 25 bis 50 °C bewährt haben. Ein Zeitraum von vier Stunden zum Erhöhen der Temperatur und eine ebenso lange anschließende Haltezeit sind bei üblichen Ansatzgrößen von wenigen hundert Milligramm Edukt empfehlenswert, ebenso wie zum Passivieren von Schiffchen oder Ampullen. Wird diese Regel nicht befolgt, oder die Zeiten für größere Ansätze nicht erhöht, kann es zu heftigen Reaktionen kommen, die zum Aufschmelzen oder Verstäuben des Reaktionsgemisches, oder gar zur Beschädigung des Ofens führen können. Zum Erreichen eines homogenen Produktes ist es empfehlenswert, den Inhalt des Schiffchens zwischen den Aufheizphasen in einem Mörser zu zermahlen, um eingeschlossenes Edukt freizulegen und eine große Oberfläche zu erhalten.

Da Fluorwasserstoff, der durch Hydrolyse von Fluoriden während des Zermahlens an Luft gebildet wird, die Oberfläche von Achatmörsern auf Dauer erheblich anätzt, sind nach Möglichkeit Glaskohlenstoffmörser zu verwenden. Eingebrachter Sauerstoff wird in der Regel bei der weiteren Fluorierung wieder verdrängt, daher kann das Mörsern meist an Luft geschehen. Am Ende der Aufheizphase folgt eine längere Temperphase, in der nicht mehr gemörsert werden sollte.

2.3.2 Anlage zum Arbeiten mit Fluor

Eine Anlage zur Handhabung von elementarem Fluor unter Druck, z. B. zum Befüllen von Autoklaven und anderen Reaktionsgefäßen oder auch zur Passivierung von Glasgefäßen zur Handhabung hydrolyseempfindlicher Fluoride ist in Abbildung 2.19 skizziert. Hierin kann mit Fluor bis zum Flaschendruck von 28 bar gearbeitet werden. Diese Apparatur ist ähnlich der oben beschriebenen Schutzgasanlage aufgebaut, jedoch aus Monelbauteilen gefertigt. Zum Einsatz kommen Teile von *Autoclave Engineers* (Ventile: 30VM608x-MO; Verbinder: CT666x-MO; Rohrstücke: CN660x-MO),

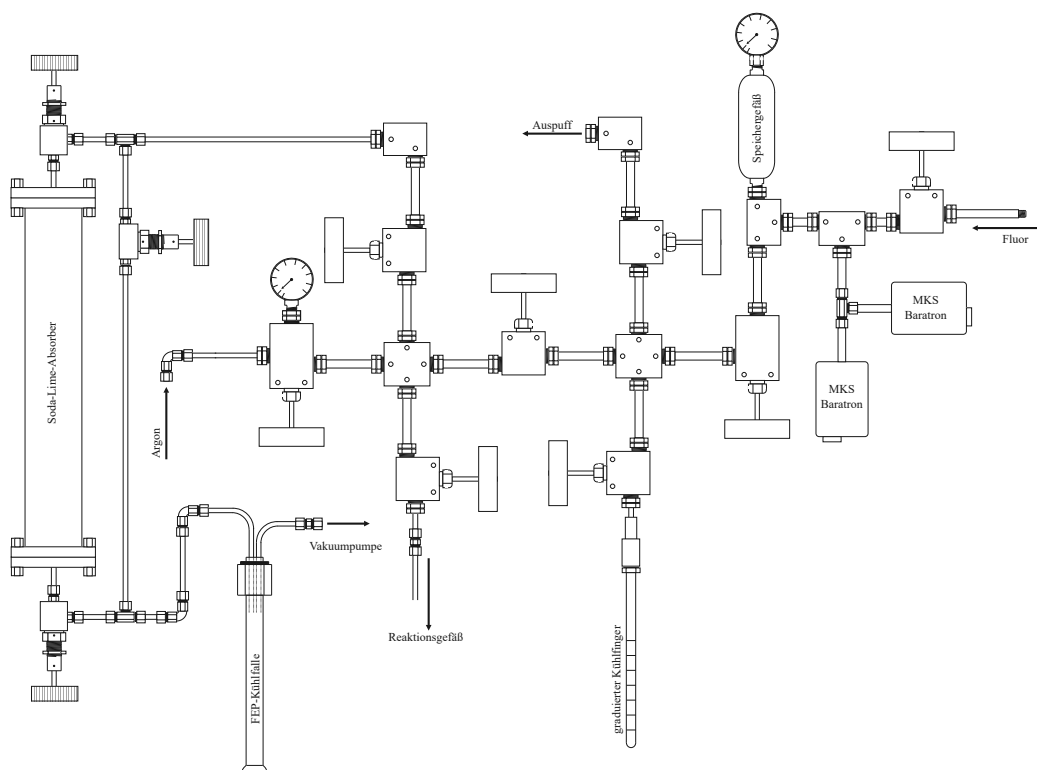


Abbildung 2.19. Schematische Zeichnung einer Fluoranlage. Geändert nach [322].

deren hohe Druckbeständigkeit zwar bei weitem nicht ausgereizt wird, jedoch durch die dafür nötige Wandstärke eine große Sicherheitsreserve gegen Korrosion bietet. Am Ende der Abgriffe befinden sich Bauteile von *Swagelok* (Serie M-600-*x*) zum Anschluss beliebiger Apparaturen. Zur groben Druckkontrolle dienen ölfreie Feder-Manometer (*Union Carbide*). Im Unterschied zur oben beschriebenen Schutzgasanlage besteht die Fluoranlage nur aus einem einzelnen Strang, sodass an allen Abgriffen das gleiche Medium anliegt. Die Drehschieberpumpe – gefüllt mit perfluoriertem Öl (*Solvay* Fomblin Y LOX 120) und mit FKM-Dichtungen ausgestattet – ist mit einem Soda-Lime-Absorbenturm sowie einer Kühlfalle aus FEP vor eintretendem Fluor und reaktiven flüchtigen Fluoriden geschützt. Dessen Wirksamkeit wird durch mehrere außen angebrachte Thermoelemente überprüft, die das Fortschreiten der Reaktionsfront durch einen Temperaturanstieg anzeigen. Größere Mengen Fluor werden allerdings vor dem Evakuieren über den Auspuff aus der Anlage abgelassen. Fluor kann in ein fest installiertes Vorratsgefäß eingeleitet werden, so dass die Gasflasche selbst im Betrieb abgesperrt werden kann. Der Druck in der Anlage wird durch zwei kapazitative Drucksensoren (*MKS* Baratron 626C; 10^{-3} bis 1 mbar und 1 bis 1000 mbar mit *MKS* PR4000B Anzeigergerät, vgl. Abschnitt 2.5.2) angezeigt. Deren genaue Druckmessung erlaubt zusammen mit einem bekannten Volumen der Anlage, Gase volumetrisch abzumessen, oder Gemische anhand der Partialdrücke verschiedener Gase einzustellen. Außerdem kann mit Hilfe eines graduierten Kieselglas-Kühlfingers Fluor auch in flüssigem Zustand z. B. zum Füllen von Autoklaven abgemessen werden. Die Autoklaventechnik soll hier nicht weiter erläutert werden, daher sei auf einschlägige Literatur verwiesen.^[349]

2.3.3 Anlage zum Arbeiten mit Fluorwasserstoff

Eine prinzipiell analog zur Fluoranlage aufgebaute Apparatur gemäß Abbildung 2.20 kann zur Handhabung von wasserfreiem Fluorwasserstoff (aHF) und vielen anderen flüchtigen Fluoriden wie unter anderem BrF_3 , IF_5 , AsF_3 , BF_3 oder UF_6 eingesetzt werden. Auch mit Fluor kann hiermit unter geringem Druck bis etwa zwei Bar gearbeitet werden. Im Unterschied zur Fluoranlage genügen hier Bauteile aus Edelstahl (316L), die mit VCR-Verschraubungen (*Nupro* SS-8BAK-V19) verbunden sind. Die Ventile tragen PCTFE Spindelspitzen. Zum Anschluss von Reaktionsgefäßen dienen *Swagelok* Klemmring-Verschraubungen. Flanschverbindungen zur Vakuumpumpe werden mit FKM-Dichtringen gedichtet. Die gesamte Anlage ist über ein Heizband

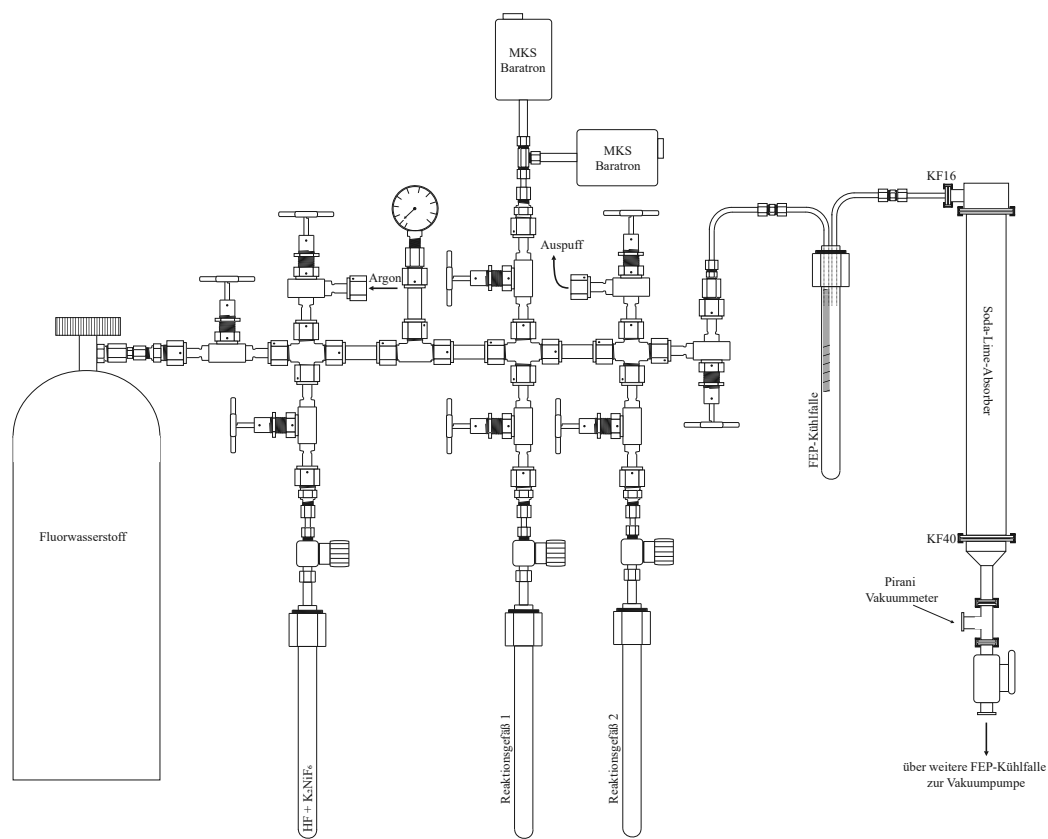


Abbildung 2.20. Schematische Zeichnung einer HF-Anlage. Geändert nach [322].

auf ca. 40°C beheizt, um die Kondensation von Flüssigkeiten wie HF (Siedepunkt 19.5°C) in der Anlage zu verhindern. Fluorwasserstoff (*Fluka* 3.0) wird vor Gebrauch in das Vorratsgefäß destilliert, wo er mit K_2NiF_6 getrocknet wird. Diese purpurfarbene Nickel(IV)-Verbindung reagiert auch mit Spuren von Wasser und dient zur gründlichen Trocknung. Gleichzeitig eignet sich die Farbe als Indikator. Ist die rote Färbung der Lösung einem gelblichen Niederschlag gewichen, ist das Trocknungsmittel verbraucht.

2.3.4 Gefäße für Reaktionen mit Fluoriden

Weitgehend transparente Reaktionsgefäße wie in Abbildung 2.21, für Arbeiten mit Fluorwasserstoff und anderen flüssigen oder leicht kondensierbaren Fluoriden, können aus PFA- oder zwecks einfacherer Verarbeitbarkeit aus FEP-Rohr gefertigt werden. *Achtung: Das Einatmen auch geringer Konzentrationen der dabei entweichenden Zer-*

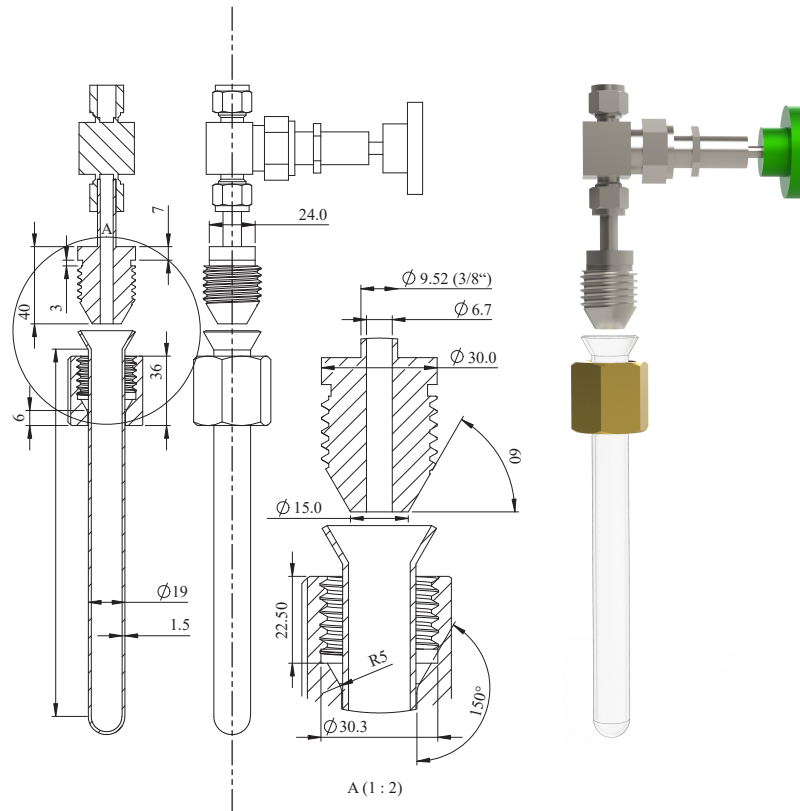


Abbildung 2.21. Konstruktionszeichnung eines FEP-Schlenkrohrs. Bemaßung in Millimeter.

setzungsprodukte kann zu Polymerdampffieber mit grippeähnlichen Symptomen führen. Die Arbeiten müssen daher unbedingt im Abzug stattfinden.^[350]

Ein Rohrabschnitt wird in einem möglichst genau passenden, einseitig rund verschlossenen Glasrohr durch vorsichtiges Erwärmen begradigt und dann am Ende bis zur Erweichung erhitzt. So kann dieses Ende durch Hineinschieben in das Glasrohr verschweißt werden. Ein kleineres Glasrohr mit rundem Boden dient zur Glättung der Innenseite des FEP-Rohres. Das offene Ende wird durch eine Pressform aus Messing unter Erwärmen konisch geweitet. Zum Verschließen des Rohres und zum Anschluss an die Fluor- oder HF-Anlage wird das Rohr mit einer Überwurfmutter auf ein ebenso konisches Gegenstück gepresst.^[312] Dieses trägt ein Faltenbalgventil (*Swagelok* SS-4BRW oder *Fitok* SWSS-FL4-2-R) und eine Klemmring-Verschraubung zum Anschluss an die Anlagen. Zum Schutz vor Korrosion durch eintretende Luftfeuchtigkeit ist diese Verschraubung bei Nichtgebrauch mit einer Blindkappe verschlossen. Diese Rohre können erfahrungsgemäß bei einer Temperatur von etwa 150 °C im Vakuum

ausgeheizt werden und auch bis zu dieser Temperatur mit einem Bar reinen Fluors passiviert werden.

Da auch FEP nicht vollständig diffusionsdicht ist, sind zur längeren Lagerung von flüchtigen Fluoriden nur Metallgefäße geeignet. Für Substanzen mit moderatem Dampfdruck von wenigen Bar bei Zimmertemperatur können dazu selbstgefertigte Nickelgefäße verwendet werden. Diese bestehen aus einem mit 8 mm starken Endplatten verschweißten Nickelrohr (Durchmesser 60 mm, Länge 350 mm, Wandstärke 2 mm) wovon eine durchbohrt und mit einem Faltenbalgventil ausgestattet ist.

2.3.5 Passivierung

Passivierung bedeutet, dass Oberflächen mit einer gegen das eingesetzte Medium beständigen und diffusionsdichten Schicht belegt werden, wie dies an Luft zum Beispiel bei Chrom oder Aluminium durch Oxidation der Oberfläche geschieht. Wie das Beispiel des Chroms zeigt, kann diese Schicht dabei hauchfein und mit bloßem Auge nicht sichtbar sein. Bei Arbeiten mit Fluor und Fluoriden findet eine Belegung mit den Fluoriden des verwendeten Metalls statt. Abbildung 2.22 zeigt dies am Beispiel eines Magnesium- und eines Nickelschiffchens. Dadurch eignet sich zum Beispiel das sonst so reaktive Metall Magnesium exzellent als Material für Schiffchen im Fluorstrom. Neben gründlicher Vorreinigung ist es zur Erzeugung einer dichten Passivierungsschicht essentiell, diese langsam aufzubauen. Dazu kann im Fluorofen die Temperatur langsam gesteigert werden (vgl. Abschnitt 2.3.1). Sollen Gefäße für reines Fluor vorbereitet werden, wird zunächst Argon im Gefäß vorgelegt, zu welchem dann wenig Fluor gegeben wird. Die Konzentration wird erst nach einer Einwirkzeit von



Abbildung 2.22. Passivierte Metallschiffchen aus Mg (hinten) und Ni (vorne). Interferenzfarben zeigen, dass die NiF_2 -Schicht, die zur Passivierung genügt nur wenige hundert Nanometer dick ist.

einigen Stunden erhöht. Schritte von 25% F_2 haben sich hier bewährt. Anschließend kann der Druck oder die Temperatur erhöht werden. Die bei der Reaktion zu erwartenden Bedingungen sollten zur Sicherheit bei der Passivierung überschritten werden. Glasgeräte bilden zwar keine echte Passivierungsschicht aus, jedoch dient hier die Behandlung mit Fluor zur gründlichen Entfernung von Wasser, die über das Ausheizen hinaus geht. Dadurch ist im Anschluss die Bildung von HF mit Fluor und Fluoriden eingeschränkt, die sonst gemäß Gleichung (2.1) zur wasserkatalysierten Reaktion des Inhalts mit dem Glas führen könnte.

2.3.6 UV-Reaktor

Die Photolyse von Fluor und vielen hochfluorierten Verbindungen wie UF_6 mit UV-Licht ermöglicht Fluorierungen, die sonst nur bei deutlich erhöhter Temperatur erfolgen. Für diesen Zweck wurde im Rahmen dieser Dissertation ein UV-Bestrahlungsapparat nach Abbildung 2.23 entwickelt. Dieser besteht aus einem Blechkasten, in dem acht Vorschaltgeräte mit G23-Fassung verbaut sind. Darin befinden sich austauschbare UVC-Lampen (*Philips* TUV PL-S-G23 11 W; 3.2 W UV-C-Strahlung mit $\lambda = 253.7$ nm). Der Deckel des Reaktors betätigt einen Taster, der beim Öffnen des Reaktors automatisch alle Lampen abschaltet. Im Boden ist ein Lüfter untergebracht, der Wärme von den Lampen sowie vom Reaktionsgefäß abführt. Die Wellenlänge der

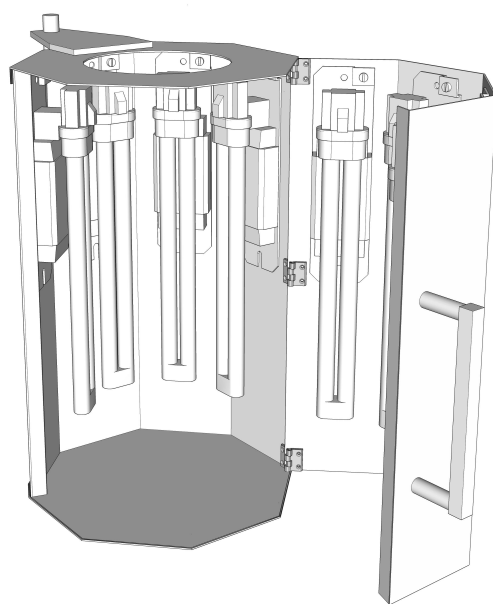


Abbildung 2.23. Zeichnung eines UV-Reaktors.

Lampen wurde so gewählt, dass sowohl Kieselglas, als auch FEP-Gefäße durchstrahlt werden und sowohl F_2 als auch UF_6 photolytisch gespalten werden können.

2.3.7 Kühlfinger für Fluoröfen

Zwar werden bei höheren Temperaturen flüchtige Verbindungen wie AuF_3 oder BiF_5 fluorstromabwärts im kälteren Teil des Fluorofens abgeschieden, allerdings ist das Entnehmen der Produkte unter gründlichem Luftausschluss dann nicht mehr einfach möglich. Leichter flüchtige Verbindungen wie O_2PtF_6 werden nur mehr am kalten Deckel des Ofens resublimiert oder ganz ausgetragen. Um dieses Problem zu umgehen, wurde im Rahmen dieser Dissertation ein wassergekühlter Kühlfinger für Fluoröfen nach Abbildung 2.24 entwickelt.

Dieser Kühlfinger besteht aus Nickel, oder besser Monel und ersetzt den Fluorofendeckel. Fluor berührende Bereiche sollten geschweißt sein, oder im besten Fall nahtlos

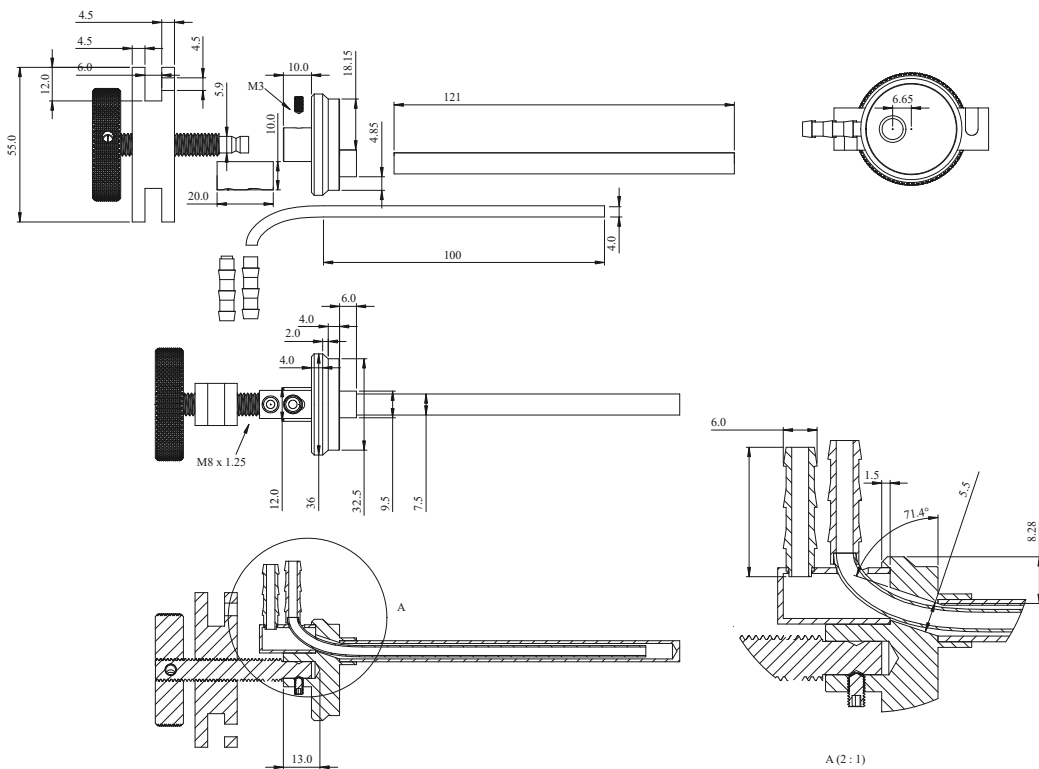


Abbildung 2.24. Zeichnung eines Kühlfingers für Fluor. Oben: Explosionsansicht aller Einzelteile. Mitte: Zusammengesetzte Darstellung mit Bemaßung. Unten: Schnitt durch den zusammengesetzten Kühlfinger mit vergrößerter Darstellung der gelöteten Bereiche. Bemaßung in Millimetern.

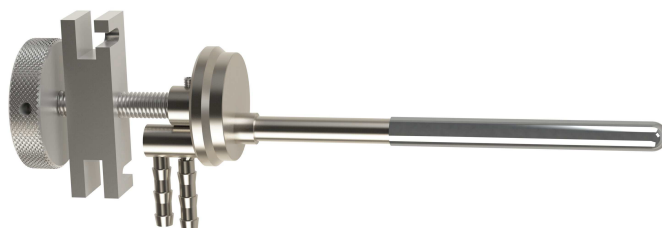


Abbildung 2.25. Gerenderte Darstellung eines Kühlfingers für Fluor mit aufgesetztem Platin-Überzug.

aus einem Stück gedreht werden. Eine nicht getestete Alternative besteht möglicherweise in der Verbindung mit Silberlot, welches anschließend vernickelt wird.^[268] Ein Überzug, bestehend aus einem einseitig geschlossenen Röhrchen aus Korund oder auch aus Metallen wie Gold oder Platin ermöglicht den einfachen Transfer des Sublimats in ein Schlenkrohr. Dazu wird dieser Überzug, noch im Innenrohr des Fluorofens befindlich, mit einer Pinzette abgestreift und im Ofenrohr abgelegt. Der dabei kontinuierlich ausströmende Fluor/Argon-Strom bietet währenddessen Schutz vor Luft und Feuchtigkeit. Anschließend kann der Überzug schnell im Argon-Gegenstrom in ein Schlenkrohr transferiert werden.

2.3.8 Fluorofen-Transferapparatur

Der Transfer von Schiffchen, oder dem Überzug des Fluorofen-Kühlfingers in ein Schlenkrohr gelingt in der Regel indem letzteres möglichst nahe an die Öffnung des Fluorofens gebracht wird, so dass beide Öffnungen in die gleiche Richtung weisen, woraufhin das Schiffchen (oder Überzugsröhrchen) schnell aus dem Ofen gezogen und in das Schlenkrohr gesteckt wird. Der sehr kurze Kontakt zur Luft, dem das transferierte Produkt dabei ausgesetzt ist, genügt bei den meisten Verbindungen nicht, dass diese merklich reagieren. Für besonders empfindliche Substanzen wurde eine Transferapparatur entwickelt. Diese besteht aus zwei NS29-Schliffhülsen und einem Hahn zum Anschluss an die Schutzgasanlage. Ein seitlich angebrachter NS14.5-Kern ermöglicht z. B. den Anschluss von Markröhrchen oder die Entnahme von Proben. Vier Glashäkchen ermöglichen die Befestigung des Glasgeräts mit Hilfe von Draht oder Federn am Fluorofen (Abbildung 2.26). Die ausgeheizte und mit Fluor passivierte Transferapparatur wird einseitig geöffnet und das Schliffett mit einem Tuch entfernt. Nachdem das im Fluorofen befindliche Schiffchen an das Ende des Innenrohres gezogen wurde, wird die Schliffhülse der Transferapparatur im Argon-Gegenstrom an die Öffnung des

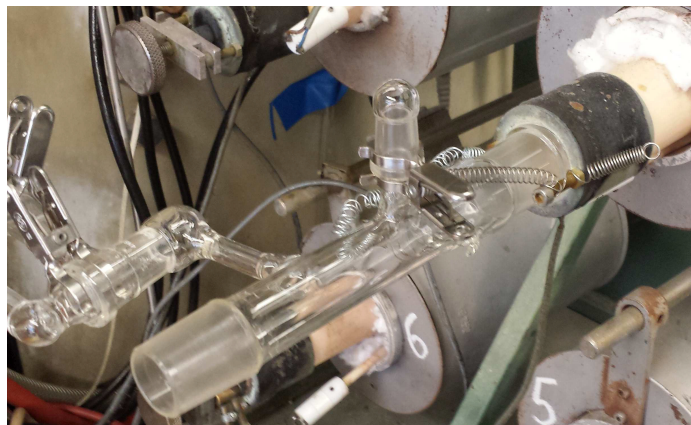


Abbildung 2.26. Fluorofen-Transferapparatur bereit zum Transfer eines Schiffchens aus dem Fluorofen.

Fluorofens gebracht und mit Federn an den Glashäkchen befestigt und angedrückt. Dann kann der zweite Stopfen entfernt werden und das Schiffchen mit einer langen Pinzette durch die Transferapparatur hindurch aus dem Ofenrohr herausgezogen und im Glasgerät abgelegt werden. Im Anschluss kann dann zum Beispiel der Transfer in ein Schlenkrohr erfolgen oder direkt eine Kapillare für röntgenographische Untersuchungen befüllt werden. So kann zum Beispiel KRuF_6 aus dem Fluorofen entnommen und in ein Schlenkrohr transferiert werden, ohne dass sich dessen Farbe ändert. Frisch fluoriert ist diese Verbindung blass bläulich und wird grau, sobald die Verbindung beispielsweise gegenüber der Atmosphäre eines Handschuhkastens exponiert wird.

2.4 Arbeiten bei hohen Temperaturen

2.4.1 Rohröfen

Für Reaktionen bei höheren Temperaturen in Ampullen, Reaktionsrohren oder anderen länglichen Reaktionsgefäßen wurden für diese Arbeit kleine Rohröfen von 20 bis 35 cm Länge und 16 cm Außendurchmesser verwendet. Ein solcher einfacher Rohröfen besteht aus einem Rohr aus Pythagorasmasse oder Korund von vier bis zehn Zentimetern Innendurchmesser, das mit einer Heizwicklung aus Kanthaldraht versehen ist. Diese Wicklung ist zur Befestigung mit Wasserglas oder einem Hochtemperaturzement bestrichen. Das so präparierte Rohr ist zur Wärmeisolation mit Vermiculit oder Keramikwolle in einem Metall-Hüllrohr verpackt. Die Ofenrohre werden mit Stopfen aus Keramikwolle verschlossen, um Wärmeverluste zu minimieren.^[318] Diese

Rohröfen können über PID-Ofenregler (*ENDA EUC4420*) mit Strom versorgt werden. Die im Ofen vorherrschende Temperatur wird vom Regler anhand der Thermospannung eines Thermoelements vom Typ S (Pt/Pt + 10 % Rh) ermittelt. Dieses ist zum Schutz in einem Korund-Hüllrohr untergebracht und so im Ofenrohr fixiert, dass die Temperatur des annähernd gleichmäßig temperierten Mittelteils gemessen wird (vgl. Abbildung 2.27). Die Ofenregler können per Computer programmiert werden und befolgen dann Temperaturprogramme mit vorgegebenen Heizraten und Haltezeiten. Um thermische Spannungen im Ofen zu reduzieren, die das Rohr oder die Heizwicklung zerstören können, sollte nicht schneller als 4 °C/min aufgeheizt werden. Die maximale Arbeitstemperatur in Rohröfen mit Kanthalwicklung liegt bei etwa 1200 °C. Naturgemäß herrscht in einem solchen Rohrofen keine konstante Temperatur über das gesamte Rohr vor, da zu den Enden hin deutliche Wärmeverluste auftreten. Zur Überprüfung der tatsächlich in den Rohröfen in verschiedenen Bereichen vorherrschenden Temperaturen, wurden daher bereits früher Temperaturprofile aller eingesetzten Öfen aufgezeichnet, was insbesondere für Transportreaktionen relevant ist.^[351] Die Messung erfolgte mit einem Testo 922 Thermometer mit Typ K Thermo- element. Da alle baugleichen Öfen vergleichbare Temperaturprofile aufweisen, ist hier eines exemplarisch dargestellt (Abbildung 2.27).

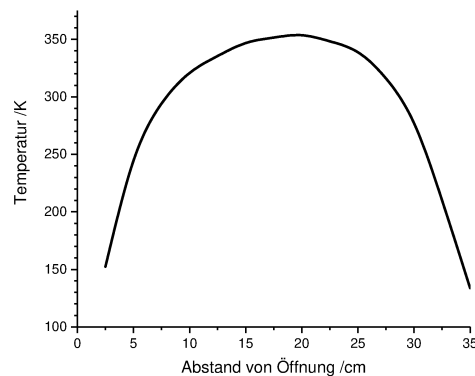


Abbildung 2.27. Temperaturprofil eines Rohrofens bei 350 °C.

2.4.2 Metallampullen

Für Festkörperreaktionen mit Fluoriden eignen sich Ampullen aus verschiedenen Metallen, wie z. B. Pt, Au, Cu, Ta, Nb, Ni, Monel oder Edelstahl, die reaktionsspezi-

fisch ausgewählt werden müssen. Rohrstücke der entsprechenden Metalle werden im Schraubstock einseitig flach gequetscht und verschweißt. Eine anschließende Passivierung im Fluorofen ist zum Beispiel bei Nickel, Monel oder Kupfer sinnvoll, wobei jedoch beachtet werden muss, dass die letzte Schweißnaht prinzipbedingt dennoch immer blankes Metall aufweist. Die Ampullen werden im Handschuhkasten befüllt und das offene Ende dann dort mittels Schraubstock zugequetscht. Bei dickwandigen Ampullen aus festeren Metallen wie Edelstahl oder Nickel ist es sinnvoll, das offene Ende mit Hilfe einer Drehbank innen in einem Winkel von etwa 7° konisch auszdünnen, um das Verschließen im Handschuhkasten zu erleichtern. Weichere Metalle, wie Gold oder Platin, können mit einem stumpfen Seitenschneider sehr dicht verschlossen und regelrecht kalt verschweißt werden. Zum Verschweißen der Edelmetallampullen eignet sich ein Mikrobrenner aus dem Goldschmiedebedarf mit Sauerstoff und Propan, Acetylen oder Wasserstoff (z. B. *Arnold* Mini-Handbrenner 126/20). Die Ampullen werden dabei in angefeuchteten Lehm gesteckt, um die Edukte während des Schweißvorgangs kühl zu halten. Die weniger edlen Metalle werden besser mittels Lichtbogen (z. B. *Oerlikon* Citig 2200 DC) unter Argon verschweißt. Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Vakuumkammer genutzt, die sekuriert werden kann (Abbildung 2.28). So ist ein besserer Luftausschluss möglich als mit einem WIG-Handschweißgerät, wodurch auch leicht oxidierende Metalle wie Niob sauber verschweißt werden können. Die Kammer besteht aus einem DN180 ISO-K Flanschkreuz mit einem seitlich an-

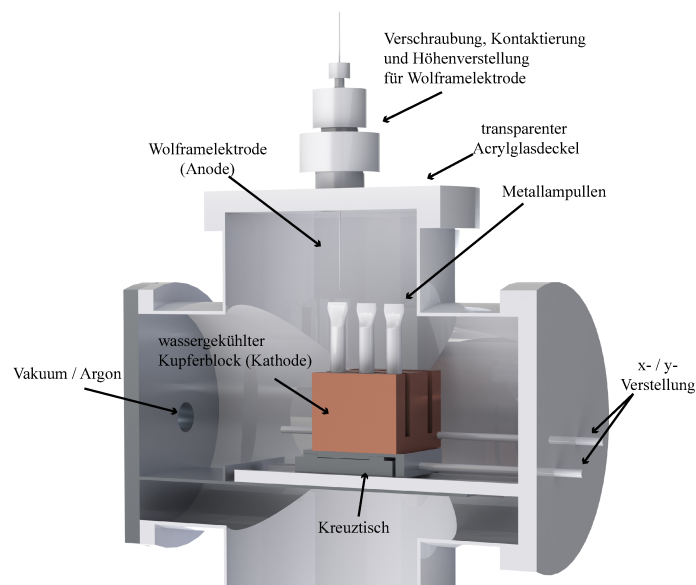


Abbildung 2.28. Darstellung der Lichtbogenschweißapparatur mit verstellbarem Kreuztisch.

gebrachten DN63 ISO-K Schauglas. Ein Flanschdeckel trägt Anschlüsse für Argon und Vakuum. Oben befindet sich eine Verschraubung für die Schweißelektrode in einer dicken Plexiglasscheibe. Der dritte Deckel mit Schnellspanverschluss trägt einen Kreuztisch auf dem ein wassergekühlter Kupferblock unter der Elektrode verfahren werden kann. Darin können bis zu sechs Ampullen eingespannt werden. Zwei nach außen durchgeführte Spindeln ermöglichen mittels zweier Kurbeln, den Kreuztisch bei verschlossener Kammer zu bedienen. Mit dieser Vorrichtung ist es auch ungeübten Personen möglich, saubere Schweißnähte zu erzeugen. Wird das Wasser zur Kühlung des Kupferblocks durch kaltes Ethanol aus einem Kryostaten ersetzt, so können auch leichtflüchtige Verbindungen in Metallampullen eingeschlossen werden (z. B. konnten Niobampullen mit AsF_3 , welches einen Siedepunkt von 57°C aufweist, bei Kühlung des Kupferblocks auf -70°C , verschweißt werden).

Zum Schutz vor Oxidation bei hohen Temperaturen im Rohofen werden die Ampullen anschließend in Kieselglasampullen eingeschlossen. Zur Wiederverwendung werden Platinampullen mit konzentrierter Schwefelsäure ausgekocht und nach einer Spülung mit Wasser im Vakuum bei 900°C ausgeheizt.

2.5 Arbeiten im Hochvakuum

2.5.1 Hochvakuumpumpstand

Für die Hochvakuumsublimation temperaturempfindlicher Substanzen oder auch für die schonende Zersetzung von beispielsweise Lösungsmitteladdukten, eignet sich besonders ein Öldiffusionspumpstand. Öldiffusionspumpen sind robust und leicht zu reinigen, was einen Vorteil gegenüber Turbomolekularpumpen darstellt. Um dem zwangsläufig präsenten Öldampf entgegenzuwirken müssen allerdings neben wassergekühlten Prallblechen in der Pumpe auch leistungsfähige Kühlfallen eingesetzt werden. Aufgrund der großen mittleren freien Weglänge und dem Übergang zur Molekularströmung müssen möglichst weite Rohre mit wenigen Biegungen verwendet werden, um Druckverluste zu reduzieren. Der hier genutzte Pumpenstand (Abbildung 2.29) basiert auf einer *Edwards* Diffstak 100M Öldiffusionspumpe, die zur weiteren Verbesserung des Vakuums mit einer zweistufigen Kühlfalle ausgestattet ist. Die zum Schutzgasrechen weisende Kühlfalle ist dabei wie die oben beschriebene Kühlfalle mit Bypass aufgebaut (vgl. Abbildung 2.2), verfügt jedoch über NS34-Sackhähne mit 10 mm Bohrung. Die Pumpe wird mit *DOW Corning* 704 Silikonöl (Siedepunkt 180°C) betrieben.

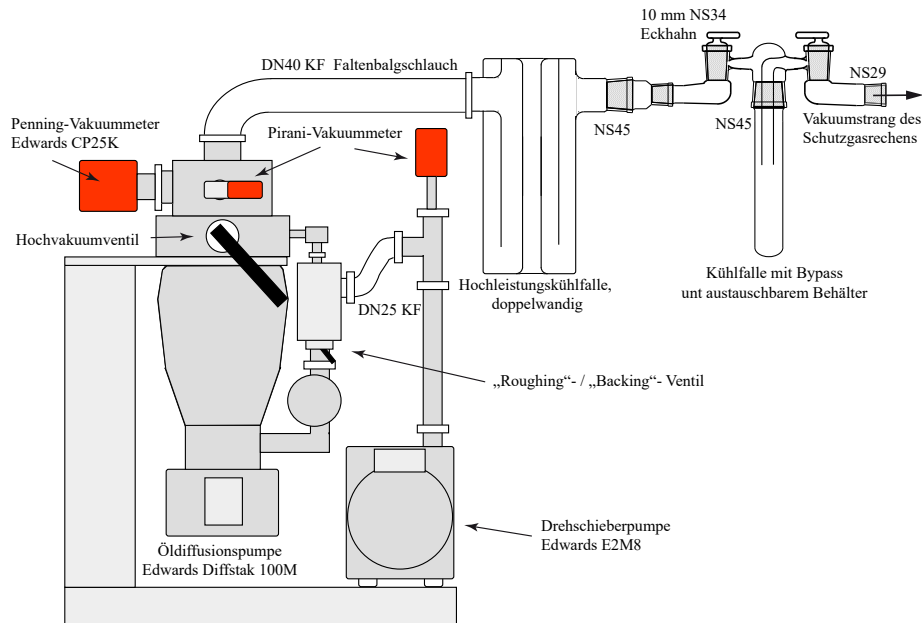


Abbildung 2.29. Schematische Zeichnung der Hochvakuumanlage.

Um in der Apparatur das nötige Vorvakuum von $1 \cdot 10^{-2}$ mbar zu erreichen („Roughing“) und um im Betrieb abgepumpte Gase aus dem Öl der Diffusionspumpe zu entfernen („Backing“), kommt eine *Edwards E2M8* Drehschieberpumpe zum Einsatz. Zwischen „Roughing“- und „Backing“-Betrieb der Drehschieberpumpe kann durch ein Ventil umgeschaltet werden. Der Druck im „Backing“-Betrieb wird durch ein Piranimanometer am Einlass der Vorpumpe gemessen. Im „Roughing“-Betrieb ist dagegen der Druck im an die Diffusionspumpe angeschlossenen Rezipienten relevant, weshalb vor dem Eingang der Diffusionspumpe ein weiteres Piranimanometer verbaut ist. Ein Penning-Manometer (*Edwards Penning CP-25K*) wird unterhalb von $1 \cdot 10^{-2}$ mbar automatisch eingeschaltet. Der Einlass zum Hochvakuumbereich der Pumpe ist durch ein DN100 Hochvakuumventil verschließbar. Ein Pirani-Penning-Kombigerät (*Thyracont VSM77DL*, 1000 bis $5 \cdot 10^{-9}$ mbar) kann zum Beispiel auf ein Schlenkrohr aufgesetzt werden um den lokalen Druck zu messen. Auf die Kühlfallen folgt ein Schutzgasrechen mit zwei Abgriffen, wobei diese nach Möglichkeit ohne Glasspiralen und Winkelstücke verwendet werden sollten, um Druckverluste zu minimieren.

Um ein gutes Hochvakuum zu erreichen, muss für Glasschliffe ein spezielles Hochvakuumfett (z. B. *Leybold Lithelen*) verwendet werden. Alle eingesetzten Teile müssen gründlich entfettet werden. Fingerabdrücke sind zu vermeiden. Soweit möglich,

werden Heizbänder angebracht, die die Apparatur dauerhaft auf möglichst hohe Temperatur bringen (etwa 150°C mit Lithelen). Flanschverbindungen werden ausgespart um die O-Ringdichtungen nicht zu beschädigen. Mit dem beschriebenen Aufbau kann nach etwa zweitägigem Ausheizen ein Druck von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar am Ausgang der Pumpe erreicht werden. Der Druckverlust zwischen einer Messung direkt am Ausgang der Pumpe und einem Abgriff beträgt bei diesem Druck allerdings zwei Größenordnungen ($3 \cdot 10^{-6}$ mbar am Abgriff). Mit angeschlossenem Schlenkrohr ist $1 \cdot 10^{-5}$ mbar der minimal erreichbare Arbeitsdruck.

2.5.2 Druckmessung

Die Druckmessung erfordert je nach Druckbereich sehr verschiedene Methoden. Hier soll nur auf die verwendeten Methoden zur Messung niedriger Drücke eingegangen werden.^[352] Zur groben Messung von Drücken (z. B. an Druckreduzierventilen) zwischen null und einigen tausend Bar eignen sich Federmanometer verschiedener Bauart oder Piezo-Drucksensoren, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll. An den beschriebenen Schutzgasanlagen kann der Druck im Bereich von Normaldruck bis zu Grobvakuum (1000 bis 1 mbar) sehr bequem anhand der Höhe der Quecksilbersäule in den Überdruckventilen abgeschätzt werden ($1 \text{ mm} \hat{=} 1 \text{ Torr}$). Pirani-Manometer eignen sich für den Bereich von 1000 bis $1 \cdot 10^{-3}$ mbar, decken also den gesamten Bereich von Normaldruck bis ins Feinvakuum ab. Ihre Genauigkeit ist allerdings vor allem im oberen Druckbereich nur zur groben Abschätzung geeignet (z. B. *Thyracont* VD84: 100 bis 20 mbar: < 30% des Messwerts; 20 bis $1 \cdot 10^{-2}$ mbar: 10% des Messwerts; < $1 \cdot 10^{-2}$ mbar: < Faktor 2 des Messwerts). Pirani-Manometer nutzen die thermische Leitfähigkeit des Gases im Vakuumsystem, um den Druck abzuleiten. Dazu wird ein zur Vakuumkammer exponierter Heizdraht auf konstanter Temperatur gehalten, wofür je nachdem, wie gut die Wärme abgeführt werden kann, ein unterschiedlicher Strom nötig ist. Dieser Strom wird gemessen und anhand einer Kalibrierung in Druckwerte umgerechnet. Da die thermische Leitfähigkeit verschiedener Gase differiert, gilt der angezeigte Wert nur für das Gas auf das kalibriert wurde. Für andere Gase ist der Fehler entsprechend größer.^[352] Viele korrosive Gase können den meist aus Wolfram bestehenden Heizdraht angreifen, weshalb das Pirani-Messprinzip insbesondere nicht für Arbeiten mit Fluor oder HF geeignet ist. Für genauere Messungen, zum Beispiel für volumetrisches Arbeiten und für korrosive Gase, eignen sich kapazitative Manometer (z. B. *MKS* Baratron), deren Nachteil allerdings ein weit höherer Preis ist. Ein

Baratron-Manometer (Abbildung 2.30) besteht aus einer Hochvakuumkammer, deren Vakuum durch ein Gettermaterial permanent erhalten wird. Diese Kammer ist zum zu vermessenden Medium hin mit einem Diaphragma abgeschlossen, welches sich je nach vorliegendem Druck verformt. Dadurch ändert sich die Kapazität zwischen dem Diaphragma und einer Elektrode, die sich in der Referenzkammer befindet. Das entstehende elektrische Signal ist proportional zum Druck in der Messkammer. Baratrons stellen Präzisionsmessgeräte dar (*MKS Baratron 626C*; 10^{-3} bis 1 mbar, $\pm 0.5\%$ des Messwerts und 1 bis 1000 mbar, $\pm 0.25\%$ des Messwerts). Sie messen eine Kraft pro Fläche, womit der angezeigte Druck unabhängig von der Gasart ist. Der Einsatz von Inconel-Membranen ermöglicht selbst die Beständigkeit gegen elementares Fluor.

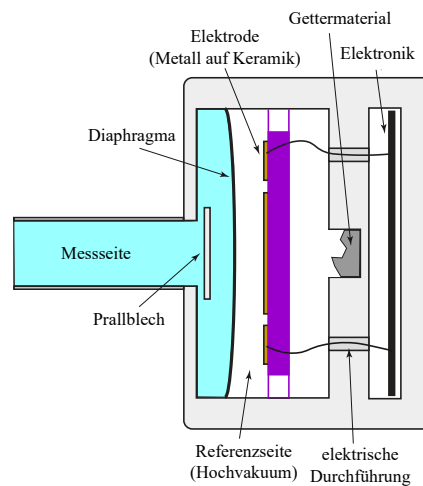


Abbildung 2.30. Schema eines Baratron-Manometers. Nach [353]

Unterhalb von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar dominiert die Wärmeübertragung durch Strahlungsprozesse, sodass ein anderes Messprinzip verwendet werden muss. Im Bereich des Hochvakuums ($10^{-3} - 10^{-7}$ mbar) werden daher Penning-Manometer verwendet. In diesen wird die Ionisierbarkeit des Gases als Maß für den Druck bestimmt. Eine Hochspannungsentladung von etwa 2 kV ionisiert Atome des Restgases und beschleunigt die entstehenden Kationen und Elektronen. Diese werden durch einen Ringmagneten auf eine Spiralbahn gelenkt, wo durch Stoßprozesse weitere Teilchen ionisiert werden. Dieser Strom aus (Sekundär-)Ionen zwischen den Elektroden kann gemessen werden und stellt eine Funktion des Drucks dar. Das hier verwendete *Edwards CP-25* ist ab Werk fest auf Luft als Restgas kalibriert und kann nicht mit einfachen Mitteln neu kalibriert werden. Bei Verwendung anderer Gase als Luft muss daher der angezeigte Wert durch einen Kalibrierungsfaktor (für Argon: 1.4) dividiert werden.^[354] Penning-

Manometer dürfen nicht längere Zeit bei einem Druck von über $1 \cdot 10^{-2}$ mbar betrieben werden, da dann die Anode durch Sputtern beeinträchtigt wird. Penning-Messköpfe sind daher normalerweise an ein Pirani-Manometer gekoppelt und werden automatisch erst unter $1 \cdot 10^{-2}$ mbar aktiviert. Im Bereich unter $1 \cdot 10^{-6}$ mbar kann es einige Minuten dauern, bis der Messkopf zündet und sinnvolle Werte anzeigen kann. Wird ein Penning-Messkopf z. B. durch korrosive Gase oder Sputtern verunreinigt, kann dieser leicht zerlegt und mit Poliermitteln gereinigt werden.^[354]

2.6 Chemischer Transport

Chemische Transportreaktionen wurden in dieser Arbeit für die *in situ* Reinigung zahlreicher Uranhalogenide genutzt.^[355,356] Eine ausführliche Behandlung dieser Technik ist in der Literatur zu finden, weshalb hier nur kurz einige Grundprinzipien beschrieben werden.^[357–364]

2.6.1 Grundprinzipien des chemischen Transports

Unter chemischem Transport versteht man, dass eine kondensierte Phase, in der Regel ein Feststoff, in der sogenannten Quelle durch einen gasförmigen Reaktionspartner, das Transportmittel, in eine flüchtige Verbindung umgewandelt wird, die in die sogenannte Senke transportiert wird. Dort zersetzt sie sich in die Ausgangsstoffe und gibt damit das Transportmittel wieder frei. Dies ist in Abbildung 2.31 dargestellt.

Der Prozess im Bereich der Quelle kann als Lösen des Bodenkörpers in der Gasphase betrachtet werden. Die Löslichkeit ist abhängig von der Temperatur und im Bereich der Senke geringer, sodass hier die Rekristallisation eintritt. Meist entstehen dabei gut ausgebildete Kristalle der transportierten Verbindung. Die bekanntesten Beispiele hierfür sind der Mondprozess zur Herstellung von reinstem Nickel mit CO

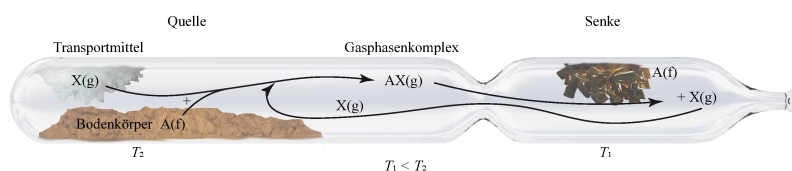
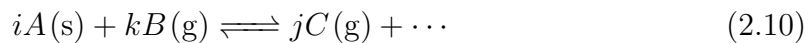


Abbildung 2.31. Grundprinzip des chemischen Transports. Ein Bodenkörper A reagiert in der Quelle mit dem gasförmigen Transportmittel X zum Gasphasenkomplex AX . Dieser folgt dem Temperaturgefälle und zersetzt sich in der Senke in die Ausgangsstoffe. Das Temperaturgefälle ist hier für einen endothermen Transport eingezeichnet.

als Transportmittel und die Halogenlampe. Darin wird Wolfram, welches durch die hohe Temperatur des Glühfadens verdampft und sich auf dem kälteren Glaskolben niederschlägt, mit Hilfe von Iod und Spuren von Sauerstoff oder Wasser als WO_2I_2 zurück transportiert.^[365] In der Natur werden Kristalle von Eisen(III)-oxid durch chemischen Transport mit Chlorwasserstoff in vulkanischen Gasen gebildet.^[366] Die chemische Transportreaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion, deren Reaktionsgleichung als Transportgleichung bezeichnet wird. Die allgemeine Form einer Transportgleichung zeigt Gleichung (2.10)



Eine grundlegende Voraussetzung für einen chemischen Transport ist das Vorherrschen verschiedener physikalischer Bedingungen in der Quelle und der Senke, sodass die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts der Transportreaktion an diesen Stellen verschoben wird. In der Regel ist die entscheidende Größe die Temperatur. Die Thermodynamik der Reaktion entscheidet dann über die Richtung des Transports. Kinetische Effekte werden nur selten beobachtet. Exotherme Reaktionen bewirken einen Transport von der niedrigeren Temperatur zur höheren, bei endothermen Reaktionen verläuft der Transport in die entgegengesetzte Richtung. Die niedrigere Temperatur wird dabei üblicherweise mit T_1 , die höhere mit T_2 bezeichnet. Weiter müssen alle Produkte der Transportreaktion bei den Transportbedingungen gasförmig sein und die Gleichgewichtslage darf nicht zu extrem sein. Der größtmögliche Transporteffekt wird erreicht, wenn K_p bei der mittleren Transporttemperatur $\bar{T} = (T_1 + T_2)/2$ ungefähr 1 ist.^[360]

2.6.2 Transportampullen

Transportreaktionen können in einem offenen Rohr mit hindurchströmendem Transportmittel oder in geschlossenen Ampullen durchgeführt werden. In dieser Arbeit wurden dafür ausschließlich Transportampullen verwendet, die im Folgenden beschrieben werden: Werden gerade Ampullen als Transportampullen verwendet, so passiert es leicht, dass sich beim abschließenden Anritzen und Aufbrechen der Ampulle Kristalle von der Glaswand lösen und mit Resten aus der Quelle verunreinigt werden. Eine einfache Verjüngung der Ampulle zwischen Quelle und Senke (Abbildung 2.32) erleichtert das Aufbrechen wesentlich, da für den kleineren Querschnitt weniger Kraft

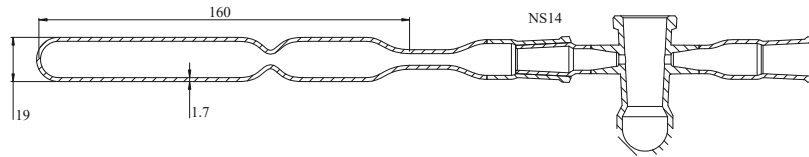


Abbildung 2.32. Konstruktionsskizze einer Transportampulle. Bemaßung in Millimeter.

aufgewendet werden muss, um das Glas zu brechen. Die Verjüngung stellt zudem eine Hürde für die Vermengung des Ampulleninhalts dar, wobei sie den Transport nur unwesentlich beeinflusst. Eine geringfügige Verringerung der Transportrate ist zu erwarten, da diese zwar nach der empirischen Gleichung (2.11) proportional zum Querschnitt der Ampulle ist,^[360] dieser aber nur auf einem kurzen Abschnitt reduziert ist. Die größere Produktreinheit überwiegt eine wenig verlängerte Reaktionszeit.

$$\dot{n}(A) = \frac{i}{j} \cdot \frac{\Delta p(C)}{\sum p} \cdot \frac{D^0 \cdot \bar{T}^{0.75} \cdot q}{s} \cdot 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \quad (2.11)$$

$\dot{n}(A)$	Transportrate des transportierten Bodenkörpers /mol · h ⁻¹
i, j	stöchiometrische Koeffizienten
$\Delta p(C)$	Partialdruckdifferenz der transportwirksamen Spezies C /bar
$\sum p$	Gesamtdruck in der Transportampulle /bar
D^0	Diffusionskoeffizient /cm ² /s
\bar{T}	mittlere Temperatur der Diffusionsstrecke /K
q	Querschnitt der Diffusionsstrecke /cm ²
s	Länge der Diffusionsstrecke /cm

Die Länge der verwendeten Transportampullen ist an die Temperaturprofile der hier benutzten Röhrenöfen angepasst, sodass auf den Einsatz eines Zweizonenofens verzichtet werden kann. Eine langgezogene Verjüngung zwischen dem Ende der Ampulle und dem zum Befüllen angesetzten Normschliff erleichtert das spätere Abschmelzen. Ein Schutzgasadapter mit Schliffhahn dient zum Anschluss an den Schutzgasrechen und zum Transport der ausgeheizten Ampulle in den Handschuhkasten. Die Ampullen werden dort mit Hilfe eines langen schlanken Glastrichters befüllt, um eine Verschmutzung der Abschmelzstelle zu vermeiden. Zum Abschmelzen unter Vakuum werden die Transportampullen mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um den Dampfdruck des Transportmittels gering zu halten.

Ein Klartransport mit verkehrt herum in den Ofen eingebrachter Ampulle kann helfen, die spätere Senke von verstäubtem Material zu reinigen, ist allerdings bei den hier angewendeten *in situ* Transportreaktionen mit vorausgehender Metathesereaktion nicht sinnvoll, da bei dieser Reaktion nicht alle Produkte flüchtig sind.^[355]

Um ein Produkt ohne Verunreinigung durch das Transportmittel zu erhalten, wird die Ampulle nach abgeschlossener Transportreaktion aus dem Ofen entnommen und mit der Senke voran wieder so in den Ofen gesteckt, dass die Quelle herausragt, während der Ofen abkühlt. So sublimiert das Transportmittel zur Quelle.

2.6.3 Berechnung der Ansatzgröße

Wie bei anderen Reaktionen in Ampullen muss bei Transportreaktionen die Druckfestigkeit der Ampulle (vgl. Abschnitt 2.2.4.4: ca. 10 bar für die beschriebenen Transportampullen) berücksichtigt werden. Darüberhinaus ist der Druck auch entscheidend für die Einstellung der beteiligten Gleichgewichte und für die Transportrate. Bei den im Rahmen dieser Dissertation angewendeten Transportreaktionen liegt der nötige Druck deutlich unter einem Bar. Allerdings muss bei vorgeschalteten Reaktionen – wenn zum Beispiel Aluminiumiodid *in situ* aus den Elementen dargestellt werden soll – beachtet werden, dass Haltezeiten für die Vervollständigung der entsprechenden Reaktion bei sicheren Temperatur-/Druck-Parametern eingeplant werden.

2.7 Glasbearbeitung

Zum Bearbeiten von Glas eignet sich ein Erdgas/Sauerstoff Handbrenner (z. B. *Arnold* Handbrenner 141). Damit können kleinere Reparaturarbeiten durchgeführt, sowie Glasampullen und Bombenrohre hergestellt werden. Zum Schutz der Augen vor Infrarot- und UV-Strahlung sowie zum Ausblenden der störenden Natriumflamme wird eine Brille aus Didymiumglas getragen. Hier soll nur kurz auf einige grundlegende Arbeitstechniken eingegangen werden. Detailliertere Beschreibungen zur Ausstattung einer rudimentären Glaswerkstatt im chemischen Laboratorium und zu entsprechenden Arbeitstechniken finden sich in der Literatur.^[367]

Um eine Ampulle herzustellen, wird ein Glasrohr an einer Stelle so weit erhitzt, dass es allmählich zusammenfällt. Das Rohr wird dann außerhalb der Flamme auseinander gezogen und die entstehende feine Kapillare nah am Rohr zugeschmolzen. Der Boden der Ampulle wird durch mehrmaliges Schmelzen und Aufblasen in der Flam-

me geformt und auf möglichst einheitliche Wandstärke gebracht. Außerdem werden dadurch feine Kapillaren im Glas geschlossen. Auf ähnliche Weise können Rohre, oder zum Beispiel Schliffe angesetzt werden.

Beim Abschmelzen von Ampullen unter Vakuum ist darauf zu achten, dass das Glas bereits bei geringem Erweichen in sich zusammenfällt. Hier ist mit besonderer Vorsicht und fächelnder Flamme zu arbeiten, da sonst schnell Löcher entstehen können. Beim Abschmelzen von Ampullen unter Argon an der Schutzgasanlage muss für Druckausgleich gesorgt werden, da sonst der in der Anlage herrschende Überdruck zum Aufblasen des erweichten Glases führt. Dazu muss mindestens ein zweiter Abgriff geöffnet bleiben, aus dem Argon ausströmt.

Alle in der Flamme bearbeiteten Glasbauteile müssen anschließend getempert werden, da sonst durch den starken Temperaturgradienten beim Erhitzen Spannungen im Glas entstehen. Dazu wird das Glasteil eine Weile in die leuchtende Brennerflamme gehalten und eingerußt. Alternativ kann auch ein Temperofen eingesetzt werden. Zur Überprüfung auf Spannungen im Glas wird ein Apparat, bestehend aus zwei Polfiltern, einer Verzögerungsscheibe und einer Lampe verwendet. Spannungen sieht man damit in Form von bunten Streifen im Glas, die durch Gangunterschiede des polarisierten Lichts im verspannten Glas entstehen.

Die Bearbeitung von Kieselglas gelingt nur schwer mit einem Erdgas/Sauerstoff-Brenner. Hierfür wird ein Acetylen/Sauerstoff-Schweißbrenner oder besser ein Knallgasgebläsebrenner (z. B. Tischbrenner *Arnold Zenit 114/3 WS*) benötigt. Tempern kann bei Arbeiten mit Kieselglas entfallen. Zum Schutz der Augen wird aufgrund der höheren Bearbeitungstemperatur eine Schweißerbrille der Schutzstufe 5 oder ein Automatik-Schweißhelm benötigt.

2.8 Wägung

Neben dem Einsatz üblicher Analysenwaagen zur Wägung von Gewichten bis etwa 200 g bei einer Ablesbarkeit von 0.1 mg (und einer Minimaleinwaage nach United States Pharmacopeia (USP), 0.1% von etwa 100 mg) kam bei dieser Arbeit eine Mikroanalysenwaage mit einem für Synthesen eher unüblichen Wägebereich mit 22 g Höchstlast bei 0.001 mg Ablesbarkeit zum Einsatz (*Mettler Toledo WXT26* als Wägemodul ohne Windschutz zur problemlosen Installation im Handschuhkasten). Diese erlaubt eine Mindesteinwaage von 4.5 mg (USP, 0.1%), beziehungsweise 0.3 mg bei 1 %

Fehler und dementsprechend eine für die meisten Synthesen hinreichende Genauigkeit auch bei Einwaagen in der Größenordnung einiger Zehntel Milligramm. Dies ist erforderlich zur Einwaage von Transportzusätzen, wenn nur geringe Drücke von wenigen Millibar beim chemischen Transport erreicht werden sollen, oder zur genauen Einwaage von Substanzen für Reaktionen im Bombenrohr, wo in der Regel Einwaagen zwischen 20 und 100 mg eingesetzt werden. Insbesondere bei Reaktionen zwischen Verbindungen mit hoher Molmasse, wie UBr_4 und solchen mit geringer Molmasse, wie LiNH_2 , ist eine Waage mit geringer Minimaleinwaage unabdingbar.

2.9 Darstellung und Reinigung wichtiger Edukte

2.9.1 Kugel-Sublimationsrohr für BeCl_2

Berylliumchlorid greift Glasgeräte bei einer Sublimation unter Normaldruck durch Bildung von SiCl_4 und BeO stark an. Eine Sublimation im Hochvakuum ermöglicht, die Temperatur mit unter 330°C ausreichend niedrig zu wählen, sodass keine merkliche Reaktion des Berylliumchlorids mit dem Glas auftritt. Allerdings muss die Sublimationsapparatur dynamisch evakuiert werden, da sonst durch immer noch geringfügig auftretende Freisetzung von SiCl_4 der Druck und damit die Sublimationstemperatur langsam steigt, was wiederum zu vergrößerter Reaktionsrate und schließlich bis zur Kondensation von SiCl_4 führen kann.^[368] Dazu wurde ein Sublimationsrohr in Anlehnung an [368] gebaut, welches über einen speziellen Schlifftrichter direkt aus einem Schlenkrohr unter Luftausschluss befüllt werden kann.^[351] Abbildung 2.33 zeigt eine Zeichnung dieses Sublimationsrohres.

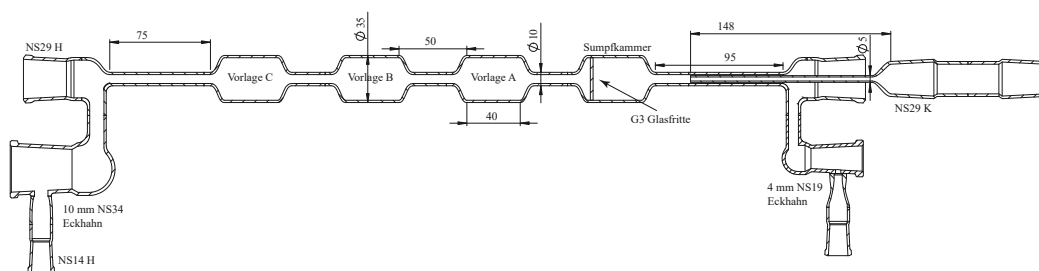


Abbildung 2.33. Konstruktionszeichnung eines Kugel-Sublimationsrohres mit Befülltrichter. Bemessung in Millimeter.

Das 35 mm weite Rohr ist durch 40 mm lange Verjüngungen mit 10 mm Durchmesser in vier Kammern von 5 cm Länge geteilt, sodass mehrfach in einer Appa-

tur sublimiert und ein Vorlauf aus leichter flüchtigen Substanzen abgetrennt werden kann. Dazu wird ein Rohrofen stufenweise über das waagrecht eingespannte Rohr geschoben. Nach jeder Stufe muss die Kammer mit dem Rückstand abgeschmolzen werden. Das Rohr ist so dimensioniert, dass in den hier vorgestellten Rohrofen je eine Kammer sowie die anschließende Verjüngung weitgehend konstant temperiert werden können. Sind die Abschnitte zu lang, so kann entweder die Verjüngung verstopfen, oder die Sublimation verläuft teilweise entgegengesetzt zur vorgesehenen Richtung. Ein zu kurzes Verbindungsstück erschwert das Abschmelzen. Da bei der Sublimation von BeCl_2 oder auch AlCl_3 äußerst feine, lockere Rückstände verbleiben, die leicht verstäuben, trennt eine G3-Glasfritte die Sumpfkammer vom Rest des Rohres. Das Rohr endet auf beiden Seiten in einem 80 mm langen, 10 mm durchmessenden Rohr, welches jeweils von einer NS29-Schliffhülse abgeschlossen wird. Davor befindet sich jeweils ein seitlich abgehender Hahn mit NS14.5-Schliffhülse. An der Kammer, die die Glasfritte enthält, ist dies ein NS19-Sackhahn mit 4 mm Bohrung, der nur zum Befüllen des Rohres an der Schutzgasanlage benötigt wird. Am anderen Ende kommt ein besser für Hochvakuumbedingungen geeigneter NS34-Sackhahn mit 10 mm Bohrung zum Einsatz. Der Befülltrichter besteht aus zwei NS29-Schliffkernen, von denen einer in ein 5 mm weites Rohr (0.7 mm Wandstärke) übergeht, das so lang ist, dass es in der Mitte der Sumpfkammer des Sublimationsrohres endet. Auf den Befülltrichter kann ein Schlenkrohr mit Schliffhülse aufgesteckt werden.

Da das sonst an der Hochvakuumanlage verwendete Lithelen mit BeCl_2 (und auch AlCl_3) reagiert, sollte zum Fetten dieser Apparatur besser eine für Arbeiten im Hochvakuum geeignete PTFE-Paste verwendet werden. Das Rohr wird zunächst inklusive Trichter im Hochvakuum bis zu einem Enddruck von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar ausgeheizt. Zum Befüllen des Rohres sollte dann für ausreichende Flexibilität ein Abgriff der Schutzgasanlage mit sechs Winkelstücken verwendet werden. Ein Schlenkrohr mit NS29-Schliffhülse wird im Handschuhkasten mit fein zerstoßenem BeCl_2 befüllt.

Zum Anschließen dieses Schlenkrohres an den Befülltrichter des Sublimationsrohres sollte eine zweite Person hinzugezogen werden. Das Rohr wird dazu am Schwerpunkt (etwa bei Vorlage A) zunächst waagrecht so eingespannt, dass genügend Freiraum bleibt, das Rohr um 90° zu drehen. Auf Seite des Hochvakuumhahnes (10 mm NS34) sollte es zudem mit einer Hand oder einem Stativ unterstützt werden, um Glasbruch zu verhindern. Nach dem Anschluss des Schlenkrohres an das Sublimationsrohr wird dreimal sekuriert. Dabei ist darauf zu achten, dass nur durch den Hahn am Sublimati-

onsrohr evakuiert wird und dass das Schutzgas immer durch den Hahn am Schlenkrohr einströmt, da sonst das vorgelegte Pulver heftig verstäubt wird, weil der enge Auslauf des Trichters wie eine Düse wirkt. Anschließend wird der Schutzgasanschluss am Schlenkrohr entfernt und die gesamte Apparatur senkrecht ausgerichtet. Das BeCl_2 kann dann durch sanftes Klopfen in das evakuierte Sublimationsrohr überführt werden. Bevor dann der Trichter mitsamt dem Schlenkrohr entfernt werden kann, muss unbedingt nach dem Füllen der Apparatur mit Argon der Hahn am Schlenkrohr zum Druckausgleich geöffnet werden. Versäumt man dies, so geschieht die Druckentlastung beim Öffnen durch die Fritte und den Trichter, was zum heftigen Verstäuben des Pulvers führt. Zudem sollte die Öffnung des Hahnes mit einem angefeuchteten Tuch bedeckt werden und auch beim Abnehmen des Trichters sollte ein feuchtes Tuch um den Schliff gelegt werden, sodass austretender Staub niedergeschlagen wird. Um das Rohr anschließend möglichst knapp über der Sumpfkammer abzuschmelzen, werden zur Reduktion des Dampfdrucks des BeCl_2 einige Stücke Trockeneis mit Luftpolsterfolie um die Sumpfkammer herum befestigt. Ist das verbleibende Rohrstück zwischen Abschmelzstelle und Kammer zu lang, sammelt sich hier während der Sublimation ein Teil des Produktes. Die Abschmelzstelle sollte mit einem Mikroskop auf Kapillarlecks geprüft werden. Während der Sublimation wird eine Kupferwendel auf die dem Ofen nächste Kammer aufgeschoben und per Kryostat auf -70°C gekühlt. Mit der oben beschriebenen Hochvakuumanlage genügt eine Temperatur von 250°C zur Sublimation von BeCl_2 . FeCl_3 wird weitgehend als Vorlauf abgetrennt und farbloses BeCl_2 bleibt zurück.

2.9.2 Reinigung der Aluminiumhalogenide

Im dynamischen Hochvakuum sublimiert AlCl_3 bei 70°C langsam und lässt sich sauber von FeCl_3 trennen. Bei 90°C verläuft die Sublimation zügig (12h für 10 g), aber FeCl_3 sublimiert ebenfalls. Einmal sublimiertes AlCl_3 verdampft rückstandsfrei. Zwar wurde bei Transportreaktionen beobachtet, dass auch Aluminiumhalogenide bei 350°C eine langsame Reaktion mit Borosilikatglasampullen eingehen,^[355] die Sublimation ist aber dennoch auch im statischen Feinvakuum in geschlossenen Ampullen möglich, da diese bei einer weitaus geringeren Temperatur von etwa 120°C erfolgen kann. Auch hier erwies sich eine zweiteilige Ampulle mit eingesetzter Fritte als vorteilhaft, da sehr feine Stäube als Rückstand verbleiben.

Das stark *Lewis*-saure Verhalten insbesondere von Aluminiumbromiddämpfen führt dazu, dass selbst Kel-F-Schliffett zu einer schwarzen Flüssigkeit zersetzt wird, weshalb der Verzicht auf Schliffe in Apparaturen zur Sublimation oder Destillation von großem Vorteil ist (Anmerkung: Der Übergang zwischen Sublimation und Destillation ist hier fließend, da vor allem größere Mengen AlBr_3 bei der Sublimation oft aufschmelzen, sich aber dennoch fest abscheiden; Siedepunkt 255°C , Schmelzpunkt 97.5°C). Gegen überschüssiges Brom, das sich in Aluminiumbromid oft als Verunreinigung befindet, wird ca. 1% Aluminiumgrieß zugegeben.

Aluminiumiodid wird aus den Elementen in einer aufrecht im Ofen stehenden evakuierten Ampulle hergestellt, deren Spitze etwas aus dem Ofen heraus ragt. Das Iod wird dann zunächst in die Spitze sublimiert. Bei 170°C bleibt das Iod fest am oberen Ende der Ampulle haften, ist aber gleichzeitig so warm, dass immer genügend Iod für die Reaktion am Boden der Ampulle bereit steht, ohne dass die Reaktion zu heftig verläuft. Gebildetes AlI_3 sublimiert ebenfalls an die Spitze. Ein Überschuss an Aluminium garantiert ein völlig farbloses Produkt.

2.9.3 Reinigung und Portionierung von Bortrichlorid und -bromid

Um Bortrichlorid und -bromid – beides leichtflüchtige Verbindungen (Siedepunkte: BCl_3 12.5°C ; ^[369] BBr_3 90.8°C ^[370]) – unter gründlichem Luftausschluss zu transferieren, wurden Ampullen mit lang ausgezogener dünner Spitze genutzt (Abbildung 2.34), welche bereits durch leichtes Schütteln einer Ampulle im Schlenkrohr zerbrechen und so den Inhalt freigeben.

Die Borhalogenide wurden aus einer größeren Vorratsampulle in solche Portionsampullen in einer Apparatur nach Abbildung 2.35 umgefüllt. Dazu wird eine Brechampulle mit nach oben weisender Spitze an einer Drahtschlinge befestigt und im gemeinsam mit etwas Glaswolle ausgeheizten Schlenkrohr unter Schutzgas mit flüssigem Stickstoff eingefroren, um diese anschließend mit der Drahtschlinge anzuheben



Abbildung 2.34. Fertig befüllte BBr_3 -Ampullen mit Abbrechspitze.

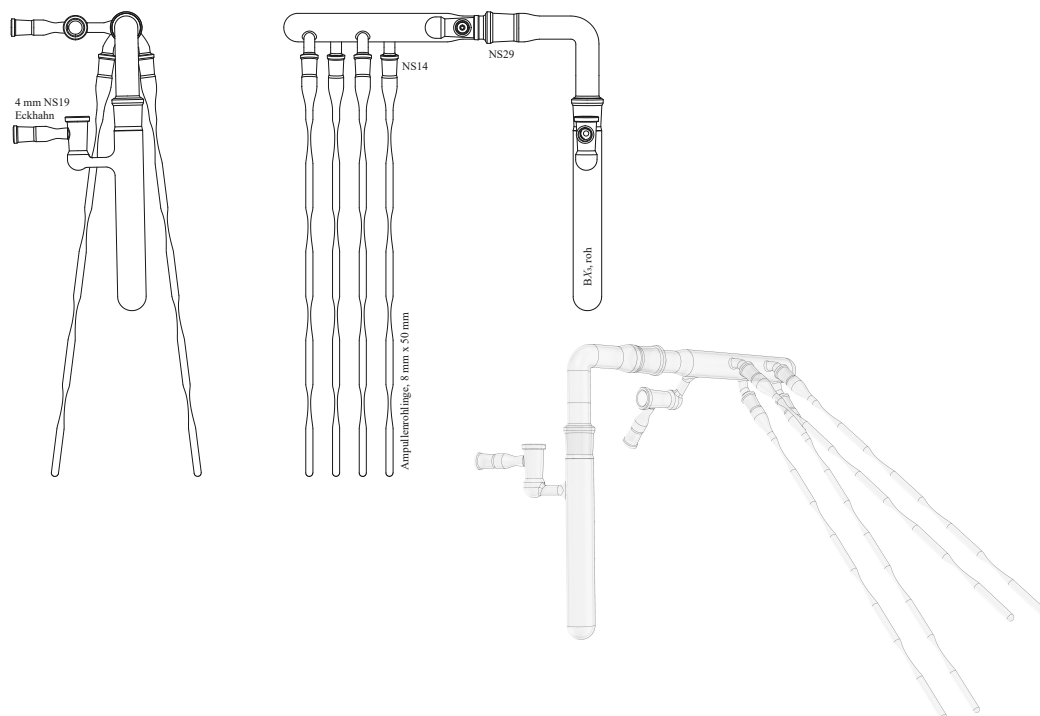


Abbildung 2.35. Zeichnung einer Apparatur zum destillativen Portionieren von Borhalogeniden. Links: Seitenansicht, Mitte: 90° gedreht, Rechts: gerenderte Darstellung.

und mit einem Glasschneider anzuritzen. Die angeritzte Ampulle lässt man nun ohne Drahtschlinge in das Schlenkrohr hineingleiten, wobei die Glaswolle verhindert, dass der Boden durchschlagen wird. Nach mehrmaligem Sekurieren wird die Spitze der Ampulle im Schutzgas-Gegenstrom mit einem aufgesetzten Stahlrohr durch Verkanten abgebrochen. Erneut wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt, bis der Ampulleninhalt gefriert, um die Apparatur anschließend zu sekurieren und bis $1 \cdot 10^{-3}$ mbar zu evakuieren. BCl_3 wird dann im Eisbad aufgetaut, bei BBr_3 wird auf Zimmertemperatur erwärmt um eine zügige Kondensation zu erreichen, wenn die Vorlage mit Stickstoff gekühlt wird. Da unter Vakuum kondensiert wird, müssen die dünnen Hälse der Vorlageampullen bereits vorher vorhanden sein, da das Glas unter Vakuum beim Erweichen sofort zusammenfällt und nicht ausgezogen werden kann. Da die Ampullenstränge sehr fragil sind, gelingt dies am besten, indem ausgeheizte Ampullenrohlinge an die Apparatur angesetzt werden und vor Ort unter Argon zu einer Kette ausgezogen werden. Neue Vorlageampullen werden bei eingefrorenem Sumpf im Schutzgasgegenstrom angesetzt, woraufhin die Apparatur wieder mehrfach sekuriert und anschließend evakuiert werden muss. Bei fünf Ampullen pro Strang können so 15 Ampullen nacheinander kontinuierlich befüllt werden. Undichte Ampullen können

insbesondere bei BCl_3 sehr einfach an der austretenden Rauchfahne und dem weißen Belag in ihrer Umgebung erkannt werden.

Zur Verwendung dieser Portionsampullen werden diese gewogen und mit der langen Spitze nach unten in ein Schlenkrohr gebracht. Nach dem Sekurieren wird unter statischem Vakuum geschüttelt, bis die Ampullenspitze zerbricht (BCl_3 sollte zuvor gekühlt werden). Der Inhalt wird in ein anderes Gefäß umkondensiert und die verbleibenden Glasscherben zurückgewogen. Weitere Edukte werden an die errechnete Menge des Borhalogenids angepasst.

2.9.4 Reinigung von Brom

Brom (110 g) wurde zunächst mit P_4O_{10} (vier Teelöffel) bei 80°C für drei Stunden refluxiert und anschließend unter Schutzgas über eine 15 cm lange Vigreuxkolonne auf frisches P_4O_{10} (kein Sicapent, wegen potentieller Reaktion mit dem Indikator) destilliert, wobei die Vorlage mit Trockeneis gekühlt wurde. Hiernach wurde das Destillat mit flüssigem Stickstoff eingefroren und im Vakuum in einen Rundkolben mit *J-Young* Teflonventil sublimiert, der nicht mehr als zur Hälfte gefüllt werden sollte. Es sei darauf hingewiesen, dass unter Stickstoffkühlung in einem Schlenkrohr eingefrorenes Brom sich beim Erwärmen derartig ausdehnen kann, dass das Schlenkrohr zerbricht.

2.9.5 Reinigung von Iod

Iod wurde mit P_4O_{10} vermennt und in einer Dreikugel-Sublimationsampulle (vgl. Abbildung 2.33 ohne Hähne) unter statischem Feinvakuum zuerst bei 100°C durch eine Fritte und nach Entfernen der ersten Kugel ein weiteres Mal bei 80°C sublimiert um P_4O_{10} zu entfernen, welches im ersten Schritt in geringer Menge mit über gehen kann.

2.9.6 Darstellung und Reinigung von Cyanwasserstoff

Die Darstellung von Cyanwasserstoff erfolgt im Labor zweckmäßig durch Umsetzung von Alkalicyaniden mit verdünnter Schwefelsäure unter Bildung von KHSO_4 .^[371] Ein Zusatz von FeSO_4 soll die oxidative Wirkung der Schwefelsäure hemmen. Aufgrund der großen Gefahr die von der Toxizität des Cyanwasserstoffs ausgeht, sei auf eine entsprechende Betriebsanweisung im Anhang, Seite 427, verwiesen. Neben der Toxizität

ist insbesondere die Gefahr der Polymerisation, unter Anderem bei Anwesenheit von Basen, zu beachten, weshalb Gefäße zur Handhabung von HCN vorab grundsätzlich mit verdünnter Schwefelsäure behandelt werden sollten. Durch die Volumenzunahme bei der Polymerisation können sonst Glas- aber auch Metallgefäße zum Bersten gebracht werden.^[319,372]

Zur Synthese eignet sich eine Apparatur nach Abbildung 2.36. Aus Sicherheitsgründen wurden nie mehr als 25 g HCN (etwa 36 mL bei Zimmertemperatur) hergestellt: In einem Schutzgas-Zweihalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter mit Druckausgleich wird ein Gemisch aus 136 ml H_2SO_4 in 100 ml H_2O und 2.5 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gemeinsam mit einem Rührfisch vorgelegt. Im Tropftrichter befindet sich eine Lösung aus 83 g KCN in 200 ml Wasser. Auf dem zweiten Hals befindet sich eine Vigreuxkolonne mit anschließender Destillationsbrücke. Am Ende dieser Destillationsbrücke ist ein Quecksilber-Überdruckventil (vgl. Abschnitt 2.1.2) angeschlossen. Das Destillat, bestehend aus HCN mit etwas Wasser tropft in eine Falle mit Siedesteinchen, wo vor

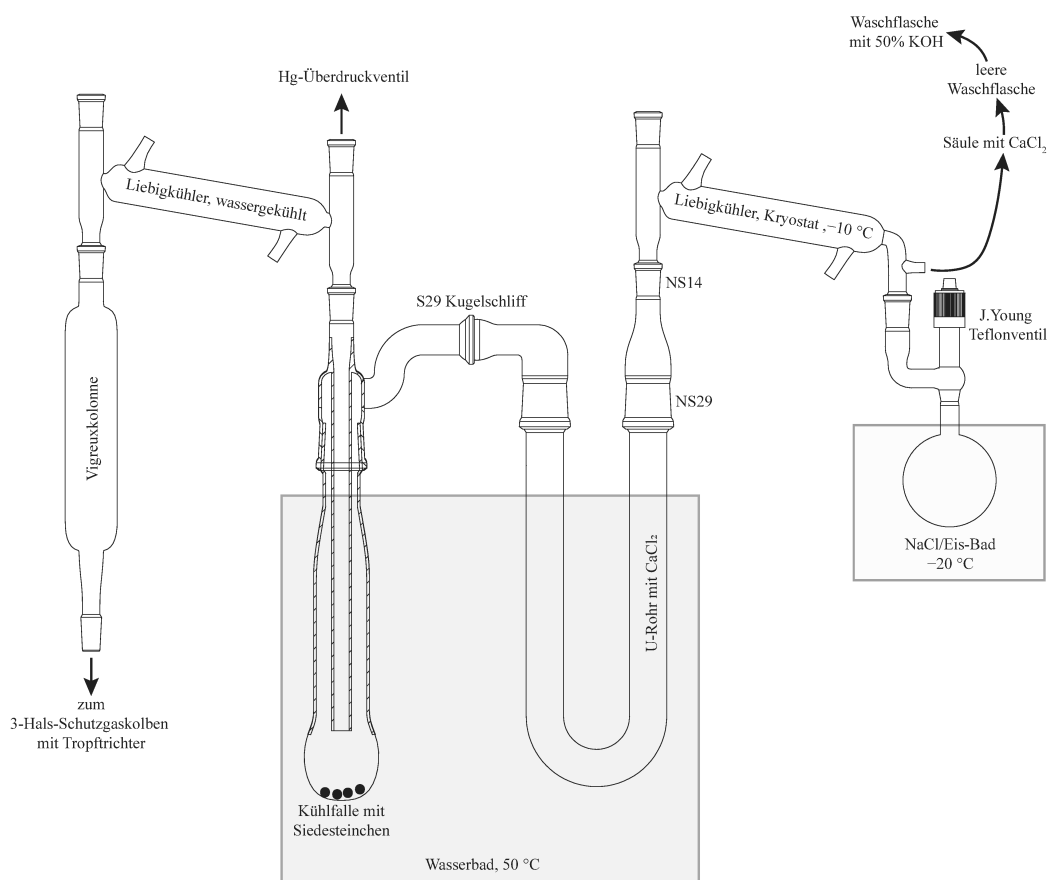


Abbildung 2.36. Zeichnung einer Apparatur zur Synthese von Cyanwasserstoff.

allem der Cyanwasserstoff verdampft und ein mit wasserfreiem Calciumchlorid befülltes U-Rohr passiert. Falle und U-Rohr werden beide mit einem Wasserbad auf 50 °C temperiert. So wird ein Großteil des anfangs mitgerissenen Wassers entfernt. Der Cyanwasserstoff wird in einer auf –10 °C gekühlten Liebig-Destillationsbrücke kondensiert und dann in einem mit NaCl/Eis-Mischung gekühlten Schutzgaskolben mit J-Young-Ventil aufgefangen, in dem sich ein Rührfisch und Phosphorpentoxid befindet. Die aus dem Vorstoß der Destillationsbrücke entweichenden Gase werden durch ein mit Calciumchlorid befülltes U-Rohr und über eine leere Waschflasche in eine Waschflasche mit 100 ml 50%-iger Kalilauge geleitet um mitgeführtes HCN zu binden. Diese Menge ist so dimensioniert, dass im Notfall der gesamte Ansatz gebunden werden kann.

Achtung: Kel-F-Schliffett löst sich in HCN und ist damit nicht zum Fetten dieser Apparatur geeignet. Außerdem löst sich CO₂, welches aus carbonathaltigem Cyankali freigesetzt wird, in HCN und kann zu unerwartetem Überdruck führen.

Die Apparatur wird vor der Synthese mit Schutzgas gespült. Dann wird der Sumpfkolben unter kräftigem Rühren im Ölbad auf 80 °C geheizt und KCN-Lösung mit etwa einem Tropfen/Sekunde zugetropft. Ist das Schutzgas in der Apparatur durch HCN verdrängt (ersichtlich am Erliegen der Blasenbildung in der Waschflasche), wird die Tropfgeschwindigkeit auf drei Tropfen/Sekunde erhöht, bis nach etwa einer Stunde die gesamte Lösung zugetropft wurde. Anschließend wird die Temperatur des Ölbad es zuerst auf 110 °C und schließlich bis auf 115 °C erhöht um letzte Reste an Cyanwasserstoff aus der Lösung auszutreiben. Das Ende der Destillation ist am Druckabfall in der Apparatur zu erkennen. Dann wird die gesamte Apparatur mit Schutzgas gespült, während sowohl das Öl- als auch das Wasserbad entfernt werden und die Kühlung der Destillationsbrücken abgestellt wird, sodass möglichst wenig HCN in der Apparatur verbleibt. Die Gesamtdauer der Synthese beträgt damit etwa fünf Stunden, die Ausbeute etwa 24 g (68%). Phosphorpentoxid im HCN-Vorratskolben dient nicht nur der Trocknung, sondern auch der Stabilisierung des Cyanwasserstoffs gegen Polymerisation. Allerdings bindet P₄O₁₀ auch Cyanwasserstoff unter Volumenzunahme. Der Kolben muss dann auf etwa 55 °C erwärmt werden um HCN-Reste auszutreiben. Die Apparatur und alle Betriebsmittel müssen unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen gereinigt, beziehungsweise entsorgt werden. Zur Entgiftung eignet sich die Oxidation mit 3%-igem H₂O₂ bei pH 10 bis 11 und vorsichtigem Ansäuern auf pH 8

bis 9. Die Kontrolle erfolgt durch einen Cyanidnachweis über die Bildung von Berliner Blau.^[320]

In der Regel genügt die Reinheit des so gewonnenen Cyanwasserstoffs für Synthesen. Zur weiteren Reinigung kann Cyanwasserstoff unter Schutzgas über P_4O_{10} refluxiert werden, wobei ein Intensivkühler per Kryostat auf 0°C gekühlt werden sollte. Anschließend wird über eine auf -10°C gekühlte Liebig-Destillationsbrücke unter Schutzgas destilliert.

Der Transfer aus dem Vorratskolben in Reaktionsgefäße erfolgt am besten durch Sublimation, was einen weiteren Reinigungsschritt darstellt. Dazu wird der Vorratskolben mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Zur Sublimation im Vakuum wird die Kühlung entfernt und statt dessen der zu füllende Kolben gekühlt.

Achtung: taucht man zu tief ein, reagiert der Cyanwasserstoff im Kolben mit heftigem Stoßen durch Siedeverzüge, wodurch das J-Young-Ventil des Kolbens verschmutzt werden kann. Bei langsamem Einfrieren sind Blitze und lautes Knacken durch eine Phasenumwandlung des festen Cyanwasserstoffs mit einhergehendem pyroelektrischem Effekt zu beobachten, die bei Unwissenden Besorgnis erregen können!^[373,374]

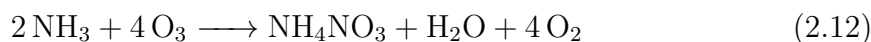
2.9.7 Reinigung von Kaliumcyanid

Kaliumcyanid wird durch Waschen mit flüssigem Ammoniak im Extraktor gereinigt. Enthaltene Carbonat ist unlöslich und verbleibt auf der Fritte, während KCN gut löslich ist und extrahiert wird.^[351]

2.9.8 Darstellung von Ozon

Zur Herstellung von Ozon wurde ein Ozongenerator (*ZEAO Ozone ZA-D* Ozongenerator 5 g/h) verwendet. Sauerstoff (*Praxair 2.5*) wird dafür mit *Sicapent* in einer Glassäule getrocknet. Die Verrohrung erfolgt mit FEP-Rohr und *Swagelok*-Verschraubungen. Bei Reaktionen mit Ozon sollte PTFE- oder Kel-F-Schliff fett verwendet werden. Zum Einleiten von Ozon in ammoniakalische Lösungen eignet sich ein Ammoniakextraktor (vgl. Abschnitt 2.2.3). Das Ozon kann darin über das Auffanggefäß von unten durch die Fritte geleitet werden, über der sich die Lösung befindet. Ein Nachteil der direkten Ozonisierung von ammoniakalischen Lösungen

ist allerdings, dass gemäß Gleichung (2.12) auch Ammoniak selbst von Ozon oxidiert wird, wodurch letztendlich Wasser und Ammoniumnitrat gebildet werden.^[215,375]

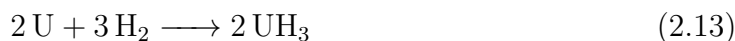


2.9.9 Reduktion mit Wasserstoff

Für Reduktionsreaktionen mit Wasserstoff kann eine H₂-Gasflasche (Reinheit 3.0, *Praxair*) über eine mit Sicapent gefüllte Säule an einen Abgriff des Schutzgasrechs angeschlossen werden, sodass an den anderen Abgriffen neben Argon und Vakuum auch Wasserstoff entnommen werden kann. Festkörper-Hydrierungsreaktionen fanden dann üblicherweise im Wasserstoffstrom in einem Reaktionsrohr aus Duran oder Kieselglas statt, das in einem Rohrofen erhitzt wurde. Am Ausgang des Reaktionsrohres befindet sich ein Absperrventil und anschließend nach einem Blasenähler eine leere Waschflasche, die schließlich in eine Apparatur zur Vernichtung von Wasserstoff führt. Dazu eignet sich gut eine halb mit Wasser gefüllte Woulfesche Flasche, deren mittlerer Hals an einen Bunsenbrenner angeschlossen ist. Über ein Tauchrohr, das mit einem Hahn absperrbar ist, wird Erdgas eingeleitet und durch ein weiteres Tauchrohr wird das Abgas aus der Hydrierapparatur eingeleitet. Die in das Wasser eintauchenden Rohre dienen als Flammensperre. Zur Inbetriebnahme der Hydrierapparatur wird diese zunächst sekuriert und die Woulfesche Flasche gründlich mit Argon gespült um Luft vollständig zu verdrängen, sodass sich hier kein explosives Gemisch bilden kann. Nach dem Öffnen der Erdgaszufuhr und Entzünden des Brenners kann mit Wasserstoff gearbeitet werden.

Zur Darstellung sauerstoffempfindlicher Produkte sollte auf den Einsatz von Gummischläuchen verzichtet werden und bei höherer Temperatur ein Innenrohr aus Stahl in das Kieselglasrohr eingesetzt werden. Zum Tempern von Uran-Nanopartikeln wurden zudem Uranspäne vor und nach dem Rohrofen im Reaktionsrohr angebracht um Sauerstoff zu absorbieren.^[376]

2.9.10 Darstellung von Uranhydrid



Uranspäne zur Darstellung von Uranhydrid werden unter Schutzgas im Rundkolben mehrmals mit halbkonzentrierter Salpetersäure gewaschen, dann mehrmals mit ent-

gastem Wasser, welches letztendlich mit entgastem Aceton entfernt wird. Die endgültige Trocknung erfolgt im Vakuum. Die Hydrierung nach Gleichung (2.13) erfolgt bei 250 °C im Schlenkrohr.^[318] Die Späne laufen ab etwa 230 °C gelb an und zeigen dann verschiedene Interferenzfarben bevor sie zu schwarzem Pulver zerfallen. 5 g Uranspäne werden in etwa 30 min vollständig umgesetzt.

2.9.11 Darstellung von Uranpulver

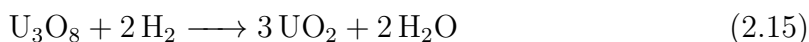
Feinstes Uranpulver wird erhalten, indem UH₃ im Vakuum bei 375 °C zersetzt wird. Das Pulver erscheint dann dunkelgrau. Es ist äußerst sauerstoffempfindlich und stark pyrophor.^[318] Bereits Spuren von Sauerstoff, die in Argon 5.0 enthalten sind, schwärzen das warme Pulver, wenn kein Titanschwamm zur Gasreinigung verwendet wird.

2.9.12 Synthese von Urantrioxid



Zur Darstellung von UO₃ nach Gleichung (2.14) wird zunächst aus Wasser umkristallisiertes Uranylнитrat-Hexahydrat in einem weiten, dickwandigen Kieselglas-Reagenzglas auf 130 °C erwärmt, sodass eine klare gelbe Schmelze entsteht, die nach dem Verdampfen eines Teils des Kristallwassers wieder erstarrt. Weitere Erhöhung der Temperatur auf 160 °C führt erneut zum Schmelzen des Reagenzglasinhalts und weiterer Freisetzung von Wasser. Der sich bildende Feststoff wird zunehmend orange-farben. Zuletzt wird vorsichtig auf bis zu 300 °C erhitzt um leuchtend orangefarbenes UO₃ durch Freisetzung von NO₂ zu erhalten.^[377] Die Temperatur sollte langsam erhöht werden, um Verstäuben von UO₃ durch austretendes NO₂ zu vermeiden. Überschreiten der angegebenen Temperatur führt zu zunehmendem Sauerstoffverlust unter Bildung von braunem U₃O₈.

2.9.13 Synthese von Urandioxid



Zur Synthese von UO₂ gemäß Gleichung (2.15) wird UO₃ oder U₃O₈ in einem Kieselglasrohr mit Wasserstoff reduziert (vgl. Hydrierung, Abschnitt 2.9.9). Das Edukt wird in einem Korundschiffchen im Wasserstoffstrom innerhalb von 2.5 h auf 700 °C erhitzt und dann auf dieser Temperatur gehalten. Bei etwa 130 °C beginnt die Abscheidung

von Wasserdampf. Es muss sichergestellt werden, dass immer ein Überschuss an Wasserstoff zur Verfügung steht, indem der Strom am Ausgang des Kieselglasrohres auf etwa eine Blase pro Sekunde eingestellt wird. Steigt der Durchfluss am Ausgang, ist die Reaktion weitgehend beendet (Dauer: etwa 1.5 h bei 8 g U_3O_8). Das abgeschiedene Wasser wird durch Evakuieren des Rohres entfernt. Anschließend wird auf Argon umgestellt. Das Schiffchen wird zum Abkühlen an den Rand des Rohres gebracht und anschließend aus dem Ofen entnommen. *Achtung: Heißes, frisch hergestelltes UO_2 kann sich an Luft entzünden.* Das Pulver wird fein zermörsert und für eine weitere Stunde hydriert. Nach dem Abkühlen wird das Produkt nur noch unter Schutzgas gehandhabt. Die weitgehende Abwesenheit höherer Uranoxide kann einfach mit Hilfe der ATR-IR-Spektroskopie geprüft werden.^[378]

2.9.14 Reinigung von Quecksilber

Quecksilber zur Befüllung von Überdruckventilen wird nacheinander mit konzentrierter Schwefelsäure und Wasser gewaschen, indem in einer Saugflasche durch ein Tauchrohr Luft hindurch gesaugt wird.^[318] Anschließend wird filtriert und dann destilliert. Zur Destillation werden zwei Schutzgaskolben über einen Luftkühler verbunden, der am Ende mit einem feuchten Tuch zusätzlich gekühlt wird. Ein Sandbad erhitzt den Sumpfkolben auf 290 °C während ein dynamisches Vakuum von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar angelegt wird. Zu Beginn kann ein starkes Aufwallen des Quecksilbers auftreten, weshalb zunächst vorsichtig geheizt werden muss, um die Temperatur dann mit sinkendem Druck weiter zu erhöhen.

3 Analytik

Vor allem bei den Ammonolysereaktionen, die im Rahmen dieser Dissertation untersucht wurden, treten häufig heterogene Produktgemische auf, die auf komplexe Gleichgewichte zurückzuführen sind, sodass mittelnde Analysemethoden an Gesamtproben („Bulk-Analysen“), wie die Pulver-Röntgendiffraktometrie, Infrarotspektroskopie oder Elementaranalysen, allenfalls unterstützende Informationen zu einzelnen Spezies beitragen können. Darüber hinaus sind viele der hier untersuchten Verbindungen nur bei Temperaturen deutlich unter Zimmertemperatur stabil, sodass nicht nur die Analyse selbst, sondern auch der Probentransfer unter kontinuierlicher Kühlung erfolgen muss. Methoden, die keine ununterbrochene Kühlkette erlauben, scheidet daher aus. Zum Teil konnten diese Restriktionen durch den Bau spezieller Vorrichtungen zur Wahrung der Kühlkette oder des Luftausschlusses umgangen werden, die im Folgenden unter den jeweiligen Analysemethoden beschrieben werden. Einschränkend gestalteten sich auch Analysen, die nicht selbst, sondern in Serviceabteilungen durchgeführt werden, da diese für besonders toxische oder reaktive Verbindungen nicht verfügbar waren.

3.1 Kristallstrukturanalyse

3.1.1 Einkristall-Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie an Einkristallen ist wohl die bestgeeignete Methode zur Identifikation kristalliner Bestandteile in Mischungen temperaturempfindlicher Produkte von Ammonolysereaktionen und zur Strukturaufklärung kristalliner Substanzen. Unterstützt durch Methoden wie Ramanmikroskopie und Analysen der bei Zimmertemperatur stabilen Produkte mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie, IR-Spektroskopie oder Elementaranalysen ist eine umfassende Charakterisierung möglich. Eine detaillierte Beschreibung der kristallstrukturanalytischen Methoden findet sich in der Literatur.^[379–381]

Für diese Arbeit wurden verschiedene Einkristalldiffraktometer genutzt, die alle über Molybdän-Röntgenquellen verfügen, aus deren emittierter Strahlung durch Graphit-Monochromatoren die charakteristische Mo- K_{α} Strahlung selektiert wird ($\lambda_m = 0.71073 \text{ \AA}$, bestehend aus $K_{\alpha 1}$ mit $\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$ und $K_{\alpha 2}$ mit $\lambda = 0.71359 \text{ \AA}$). Diese

passiert einen automatischen Shutter und wird dann auf den Kristall kollimiert, der auf einem Goniometerkopf montiert ist. Der nicht gebeugte Anteil des Strahls wird durch einen Primärstrahlfänger absorbiert, um den Detektor nicht zu beschädigen. Unterschiede bestehen im Wesentlichen in der technischen Auslegung der Röntgenquellen und der Kollimation der Strahlung, sowie in der Art des Goniometers und des Detektors. Alle Geräte sind mit Kristallkühlungssystemen von *Oxford Cryosystems* ausgestattet.

Für Standardmessungen dienten ein *STOE* IPDS-2T beziehungsweise ein IPDS-II, die sich eine gemeinsame Röntgenröhre teilen. In beiden Geräten wird der Röntgenstrahl auf 0.5 mm kollimiert. Das IPDS II ist ein Zweikreisdiffraktometer, bei dem das Goniometer um $\omega = 180^\circ$ und $\phi = 360^\circ$ verstellbar ist.^[381] Beim IPDS-2T-Diffraktometer kann zusätzlich der θ -Winkel des Detektors auf 0° , 5° , 30° , 45° und 60° fest eingestellt werden, wodurch Reflexe bis $137^\circ 2\theta$ statt nur $77^\circ 2\theta$ erfasst werden können, was bei Mo- K_α -Strahlung einer Auflösung von Netzebenenabständen von 0.38 anstelle von 0.57 Å entspricht. Die gebeugten Strahlen werden von Imageplate-Detektoren registriert. Ein Imageplate Detektor ist eine mit europiumdotiertem BaF-Br beschichtete Platte. BaFBr:Eu²⁺ ist ein Phosphor, der von Röntgenstrahlen in einen langlebigen angeregten Zustand versetzt wird. Durch Photostimulation mit rotem Licht, relaxiert der angeregte Phosphor unter Emission von blauem Licht. Zum Auslesen der Platte wird diese mit einem roten Laser gescannt, während ein Photomultiplier das emittierte Licht registriert.^[382,383]

Zu Beginn dieser Arbeit kam außerdem ein *Xcalibur*-Vierkreis-Diffraktometer mit κ -Geometrie von *Oxford Diffraction* zum Einsatz.^[384] Der Röntgenstrahl wird ebenfalls auf 0.5 mm Durchmesser kollimiert. Ein *Sapphire*-CCD-Detektor dient zur Erfassung der gebeugten Strahlen. Dieser besteht aus einem Gadoliniumoxidsulfid-Szintillator (Gd₂O₂S:Tb),^[385,386] der die gebeugten Röntgenstrahlen in Photonen geringerer Energie umgewandelt, die dann vom CCD-Detektor (Charge Coupled Device) registriert werden können. Durch den verfahrbaren Detektor können Reflexe bis zu einem Beugungswinkel von 152.3° , entsprechend einer Auflösung von Netzebenenabständen bis 0.366 Å erfasst werden.

Für besonders kleine Kristalle wurden Geräte mit Mikrofokus-Kollimatoren und Halbleiterdetektoren verwendet. Dadurch ist eine hohe Reflexintensität bei geringem Rauschen auch mit sehr kurzen Messzeiten oder kleinen Kristallen möglich. Das *D8-Quest*-Diffraktometer von *Bruker* verfügt über eine *Incoatec*-Mikrofokus-

Röntgenquelle und einen PHOTON-100-CMOS-Detektor. Das Gerät nutzt ein Dreikreis-Goniometer mit festem Chi-Winkel. Das *STOE* StadiVari verfügt über zwei *Xenocs*-Mikrofokus-Röntgenquellen (Mo-K_α und zusätzlich Cu-K_α) sowie einen *Dectris-Pilatus-300-K*-Detektor. Als Goniometer dient eine Eulerwiege.

Je nach Gerät wurden die Aufnahmen mit der entsprechenden Software bearbeitet, indiziert, integriert und einer Absorptionskorrektur unterzogen. In der Regel wurden für Daten des *Bruker*-Diffraktometers die APEX2-Software mit Multiscan-Absorptionskorrektur mit SADABS,^[387,388] für Daten des *Oxford*-Diffraktometers die Programme CRYCALIS CCD und CRYCALIS RED,^[389,390] und für die *STOE*-Geräte das X-Area-Softwarepaket genutzt. Daten der *STOE*-Geräte wurden bei Bedarf mit dem Laue-Analyzer skaliert und einer numerischen Absorptionskorrektur mit X-Red und X-Shape unterzogen.^[391–393] Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit dem Programmpaket SHELX97^[394,395] beziehungsweise SHELX2016^[396–398] in der Softwareumgebung ShelXle.^[399] Zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen diente das Programm DIAMOND.^[400] Genaue Angaben und eventuell abweichende Software-Versionen sind in den Abdrucken der Publikationen angegeben.

3.1.1.1 Tieftemperaturpräparation von Einkristallen

Da das Kristallammoniak in Ammoniakaten (vor allem jenen, die bei tiefer Temperatur entstehen) in der Regel relativ schwach gebunden ist, wird dieses beim Entfernen des flüssigen Ammoniaks und insbesondere beim Erhöhen der Temperatur leicht abgegeben. Kristalle dekrepitieren dabei, wodurch sie für Beugungsexperimente am Einkristall und unter Umständen sogar für pulverdiffraktometrische Aufnahmen ungeeignet werden. Solche Verbindungen müssen also immer zumindest unterhalb des Siedepunktes von Ammoniak (-33.4°C) aufbewahrt und gehandhabt werden. Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen unter Kühlung sind mit heutigen Mitteln unproblematisch, da Einrichtungen zur Kühlung der Kristalle bis wenig oberhalb des Siedepunktes von flüssigem Stickstoff (oder auch von flüssigem Helium) zur Standard-Ausstattung moderner Einkristalldiffraktometer gehören. Die im Folgenden beschriebene und in Abbildung 3.1 skizzierte Apparatur ermöglicht auch das Aussuchen und Präparieren der Kristalle unter einem Mikroskop sowie den Transfer auf den Goniometerkopf, ohne dass die Kühlung unterbrochen wird.^[401,402] Zugleich ist damit auch ständiger Luftausschluss gewährleistet. Ein gläserner Objekträger mit Vertiefung ist knapp über einem mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewargefäß befestigt, das in einer

passenden Aussparung des Mikroskoptisches steht. Die Vertiefung wird mit einigen Tropfen eines perfluorierten Polyethers (Solvay Solexis, Galden PFPE) gefüllt. Dieses Medium ist chemisch sehr inert, transparent und röntgenamorph und wird bei ca. -80°C so viskos, dass es sich zur Befestigung von Kristallen auf dem Probenträger eignet. Zur zusätzlichen Kühlung von der Oberseite her wird ein Stickstoffstrom durch eine Kupferwendel in flüssigem Stickstoff gekühlt und dann mit Hilfe einer breiten Düse über den Objektträger geleitet. Dieser Stickstoffstrom verringert auch den Zutritt von Luft und Luftfeuchtigkeit. Zur Auswahl und Präparation von Kristallen wird eine Feststoffprobe, zusammen mit etwas Lösung, mit Hilfe eines langen Mikrolöffels im Argon-Gegenstrom aus dem Schlenkrohr entnommen und schnell in das gekühlte Öl gebracht. Unter einem Stereomikroskop kann die Probe betrachtet und mit feinen Glasnadeln manipuliert werden. Ausgewählte Kristalle werden mit *MiTeGen-MicroLoop*-Probenträgern aufgenommen und durch Einfrieren des anhaftenden Öls in flüssigem Stickstoff fixiert. Der Transfer zum Goniometerkopf geschieht mit einer speziellen, vorgekühlten Zange, die den Probenträger inklusive des Kristalls vollständig umschließt und so eine ununterbrochene Kühlung gewährleistet. Auf dem Goniometerkopf wird der Kristall dann von einem von etwa 80 bis 400 K temperierbaren Stickstoffstrom umhüllt.

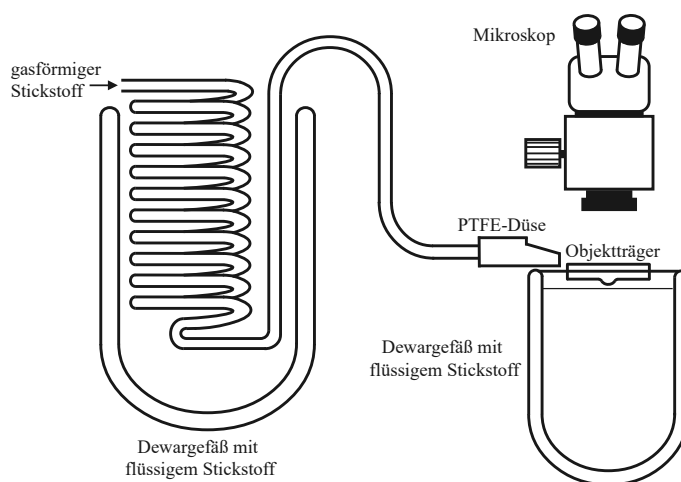


Abbildung 3.1. Schematische Zeichnung einer Apparatur zur Tieftemperaturpräparation von Einkristallen unter Schutzgas. Entnommen aus Literaturstelle [403]

Auch diese Methode ist jedoch nicht frei von Problemen. Kristalle gut löslicher Verbindungen reagieren oft empfindlich auf die unvermeidbaren Temperaturschwankungen bei der Entnahme aus der Reaktionslösung, was zu Ausfällung oder Auflösen

führen kann. Besonders problematisch ist die Präparation von Kristallen aus Bombenrohren, da diese beim zum Öffnen notwendigen Kühlen der Bombenrohre häufig unter Bildung ammoniakreicherer Verbindungen zerfallen oder sich in anderen Fällen auflösen. Auch das Ausfällen gelöster Verbindungen bereitet Probleme, da solche feinen Niederschläge oft nicht von den Kristallen entfernt werden können. Abhilfe kann zum Beispiel das schnelle Einfrieren der gesamten Lösung mit flüssigem Argon schaffen, welches in den Ampullenknacker kondensiert wird (Abschnitt 2.2.5), bevor das Bombenrohr eingesetzt wird. Dann müssen die gesuchten Einkristalle jedoch aus einer festen Masse aus Ammoniakkristallen isoliert werden. Ein langer Spiralbohrer und ein steifer Löffelspatel, die vor dem Einführen in das Bombenrohr mit flüssigem Stickstoff vorgekühlt werden, stellten sich als hilfreiche Werkzeuge für die Probenentnahme heraus. Eine Alternative ist das Dekantieren der überstehenden Lösung vor dem Öffnen der Ampulle oder die Filtration in einem Filtrationsbombenrohr. Hierbei muss dann beachtet werden, dass beim Abkühlen erneut Ammoniak aus der Gasphase kondensiert, sodass dieses Verfahren viel Übung und meist einige Fehlversuche erfordert.

3.1.2 Pulver-Röntgendiffraktometrie

Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit dargestellten festen Edukte wurden mit einem *STOE*-Stadi-MP-Pulverdiffraktometer auf Phasenreinheit untersucht. Darüber hinaus diente die Pulver-Röntgendiffraktometrie zur Identifikation kristalliner Zersetzungsprodukte und Nebenprodukte. Das Gerät verwendet eine Kupfer-Röntgenröhre, deren weiße Röntgenstrahlung nach Passieren des Shutters auf einen gekrümmten Ge(111)-Monochromatorkristall kollimiert wird. Dieser dient zur Selektion der $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$), die durch die Krümmung des Detektors zugleich fokussiert wird. Die monochromatisierte Röntgenstrahlung trifft nach Durchgang durch einen weiteren Kollimator auf die sich drehende Probe. Da hier nur ein kleiner Teil der Strahlung gestreut wird, ist zum Schutz des Detektors ein Primärstrahlfänger aus Blei mit flankierenden Wolframblechen angebracht. Der Detektor fährt den Streukreis nach den eingestellten Parametern (Schrittweite und Belichtungszeit) ab und registriert dabei die gebeugten Röntgenstrahlen. Abbildung 3.2 veranschaulicht den Aufbau des Diffraktometers. Die Reflexdetektion erfolgt über einen MYTHEN1K-Diodenarray-Detektor (Dectris).^[404,405] Dieser besteht aus einem Streifen paralleler Siliciumdioden, die in Sperrrichtung geschaltet sind. Trifft Röntgenstrahlung auf eine Diode, werden

Elektron-Loch-Paare gebildet und durch die angelegte Spannung getrennt. Als Signal dient der entstehende Stromfluss. Auf diese Weise können einzelne Röntgenphotonen registriert werden. Der Detektor deckt immer nur einen kleinen Winkelbereich des Streukreises von 12.5° ab und wird mit einer einstellbaren Schrittweite bewegt. Mit diesem Detektorsystem ist es möglich in kurzer Zeit gut aufgelöste Pulverdiffraktogramme mit sehr gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte üblicherweise mit der Software WinXPOW.^[406] Zum Vergleich dienten Beugungsdaten bekannter Verbindungen aus der ICDD-Datenbank (International Center for Diffraction Data).^[407] *Le Bail*-Profilanpassung und *Rietveld*-Verfeinerung erfolgten mit JANA2006.^[408]

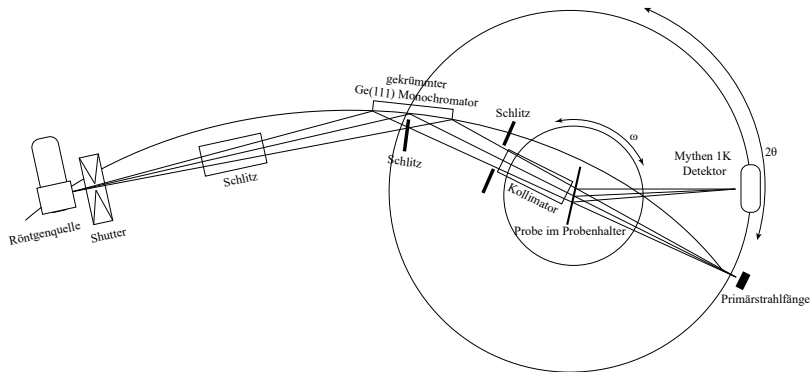


Abbildung 3.2. Aufbau eines Stoe StadiP Röntgendiffraktometers mit Germaniummonochromator und Mythen-1K-Detektor.

Zur Probenpräparation und Messung wurden verschiedene Methoden verwendet. An Luft beständige Substanzen wurden dünn auf Streifen aus röntgenamorphem Klebeband (3M Scotch Magic Tape) aufgebracht und mittels Flachträger im Transmissionsmodus untersucht. Luft- oder wasserempfindliche Substanzen wurden in zugeschmolzenen Glaskapillaren (Markröhrchen) von 0.1 bis 0.7 mm Durchmesser mittels Debye-Scherrer Methode vermessen. Die Befüllung der Kapillaren erfolgt am einfachsten im Handschuhkasten, wo die Proben im Achatmörser fein zerrieben werden und in kleinen Portionen in den Trichter der Kapillare gegeben werden. Mit Hilfe eines Klopfröhrchens wird das Pulver ans Ende der Kapillare befördert. Ein elektrisch beheizter, gelb glühender Wolframdraht dient zum Abschmelzen der Kapillare. Zur Sicherheit kann mit dem Draht ein Stück Apiezonwachs erhitzt werden, um die Abschmelzstelle damit zusätzlich zu versiegeln. Die Kapillaren werden mit Bienenwachs in einen Messingträger eingeklebt. Bei Verbindungen mit großem Röntgenabsorptionskoeffizienten kann es sein, dass die Schichtdicke der Probe in der Kapillare zu

groß ist, um noch sinnvolle Messungen vornehmen zu können. Abhilfe schafft hier die Wahl einer dünneren Kapillare, was jedoch zu verstärkten Problemen beim Abfüllen führt, oder die Verdünnung mit zum Beispiel Diamant- oder Glaspulver. Alternativ kann die Kapillare auch nur lose befüllt werden, wodurch aber im Diffraktogramm der vom Glas der Kapillare herrührende amorphe Anteil zunehmen kann.

Für Proben, die nicht im Handschuhkasten gehandhabt werden können, eignet sich eine Apparatur nach Abbildung 3.3 für die direkte Befüllung einer Kapillare aus dem Schlenkrohr heraus. Die Kapillare wird mit Parafilm oder Apiezonwachs an dem Abfülladapter befestigt. Ein Hüllrohr ermöglicht das Ausheizen der Kapillare. Durch ein kleines Belüftungsloch im Adapter wird dabei auch das Hüllrohr sekuriert. Die Probe muss frei von Klumpen sein und darf nur in kleinen Portionen in die Kapillare gegeben werden, da diese leicht verstopft und da bei dieser Präparationsmethode nur recht sanft geklopft werden kann. Ein am Ende zu einer Kugel verschmolzener Glasstab dient als Pistill zum Zerreiben der Probe im Schlenkrohr. Dieser wird in der Bunsenbrennerflamme ausgeheizt und zum Abkühlen mit einer Klammer frei im Argon-Gegenstrom im Schutzgasgefäß aufgehängt.

Um mikrokristalline Niederschläge aus Solvolysereaktionen unter den Bedingungen röntgenographisch zu untersuchen, unter denen sie im Bombenrohr entstehen,

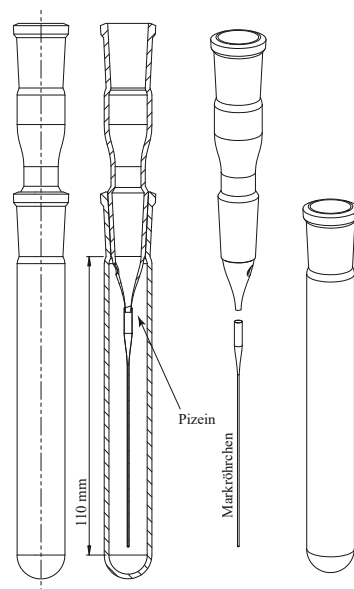


Abbildung 3.3. Zeichnung eines Adapters zum Befüllen von Markröhrchen aus einem Schlenkrohr. Links und Mitte: Darstellung der zusammengesetzten Apparatur; geschlossen und im Schnitt entlang der gestrichelten Linie. Rechts: Explosionsansicht.

wurde eine Apparatur nach Abbildung 3.4 gebaut, die es erlaubt, verflüssigte Gase in eine Röntgenkapillare zu füllen und darin einzuschließen. Aufgrund der höheren Druckbeständigkeit, wurde Kieselglas als Werkstoff gewählt. Die Kapillare wird mit einem Mikro-Acetylenbrenner (vgl. Abschnitt 2.4.2) direkt an die Apparatur angeschweißt. Da es aufgrund des geringen Querschnitts und der geringen Oberfläche eines Markröhrchens kaum möglich ist, Ammoniak oder andere Gase direkt hinein zu kondensieren, ist seitlich eine Blase angebracht, in die das benötigte Gas destilliert wird. Von dort wird das verflüssigte Gas in das Markröhrchen gegossen. Da die Kapillare zum Beispiel durch Kontakt mit Trockeneisstücken leicht abbricht, empfiehlt es sich zum Schutz ein mit kaltem Isopropanol gefülltes Glühröhrchen mit Draht im Trockeis/Isopropanolbad zu befestigen. Nach dem Abschmelzen sind die unter Druck stehenden Kapillaren äußerst empfindlich gegen Stöße oder Biegen. Daher werden sie am besten mit Bienenwachs in einen Kapillarenträger eingeklebt und dieser in einen durchbohrten Gummistopfen gesteckt. Ein Zentrifugenröhrchen dient als Schutzrohr. Diese Methode wurde erfolgreich für Studien an SO_2 -Solvaten der Alkalimetallchloride genutzt.^[409] Zwar funktioniert die Methode prinzipiell auch mit Ammoniak, die Kapillaren halten dem Druck also stand, für die Untersuchung der Ammonolyse der

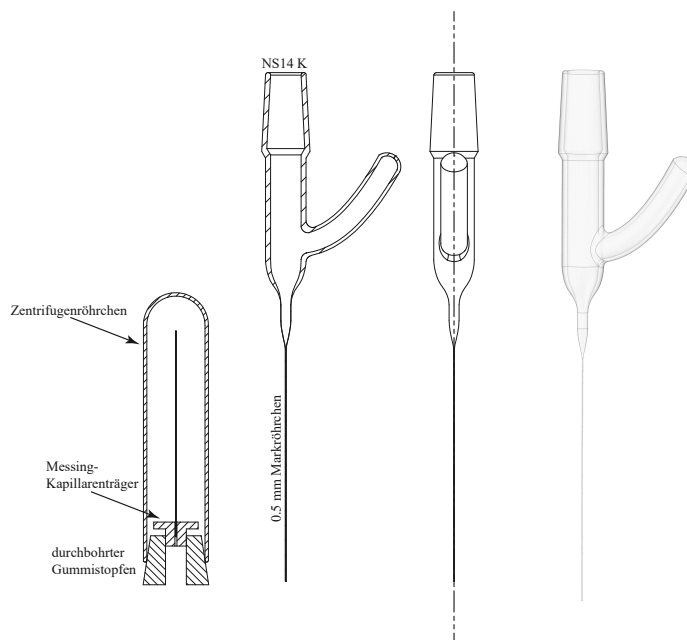


Abbildung 3.4. Zeichnung einer Apparatur zum Befüllen von Kieselglaskapillaren mit verflüssigten Gasen. Links: Darstellung einer sicheren Lagerungsmöglichkeit für die abgeschmolzenen Kapillaren.

Uranhalogenide war diese jedoch nicht zielführend. Die meisten Uranhalogenide reagieren unter starker Volumenzunahme mit Ammoniak, was meist dazu führt, dass die Kapillaren verstopfen, sodass sich kein Ammoniak mehr einfüllen lässt. Bei Urantetrachlorid führte vermutlich das Wachstum der Kristalle nach einigen Tagen zum Platzen einer erfolgreich befüllten Kapillare.

3.1.3 Pulver-Neutronendiffraktometrie

Um die Kristallstruktur von Verbindungen zu bestimmen, die zum Beispiel Leichtatome enthalten und keine für die Einkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle bilden, kann die Pulver-Neutronendiffraktometrie eine Lösung sein. Da Neutronen mit dem Atomkern wechselwirken und nicht mit der Elektronenhülle, hängen die Streufaktoren nicht von der Elektronenzahl ab, wie dies bei Streufaktoren für Röntgenstrahlen der Fall ist.^[410,411] Die Streulängen können sich selbst zwischen verschiedenen Isotopen eines Elements drastisch unterscheiden. Dadurch können auch Leichtatompositionen bestimmt und Elemente mit geringem Kernladungsunterschied unterschieden werden. Für die vorliegende Arbeit war diese Technik zur Bestimmung der Struktur des HCN-Komplexes von Urantetrachlorid notwendig. Das hochauflösende Pulver-Neutronendiffraktometer SPODI am Forschungsreaktor München II ist für die Strukturanalyse ausgelegt.^[412] Der Neutronenstrahl wird auf $\lambda = 1.54830 \text{ \AA}$ monochromatisiert (Germanium-551-Waverstapel) und kollimiert auf eine Probe geleitet, wie in Abbildung 3.5 gezeigt ist. Als Detektor dient eine Reihe von 80 mit ^3He gefüllten Neutronendetektorröhren, die einen 160° -Winkel in 2° -Schritten abdecken. Während der Messung wird der Detektor in kleineren Winkelinkrementen verfahren, sodass eine Auflösung von $0.05^\circ 2\theta$ möglich ist. Die erhaltenen Daten können wie Röntgendaten mit JANA2006 ausgewertet werden.^[408]

Als Probenbehältnis dient eine Vanadiumküvette, die mit einem Titanflansch mit Indiumdichtung verschlossen wird. Darin kann die Probe per Heliumkryostat auf bis zu 3 K gekühlt werden. Im Vergleich zur Röntgendiffraktometrie ist eine sehr große Probenmenge im Grammmaßstab nötig, da die Küvette je nach Durchmesser ein Volumen von etwa zwei bis vier Milliliter fasst. Zum Befüllen luftempfindlicher Proben, die nicht im Handschuhkasten gehandhabt werden können, wurde eine Abfüllapparatur nach Abbildung 3.6 gebaut. Darin kann die Küvette über eine Quickfitverschraubung abgedichtet und fixiert werden. Ein Trichter hilft beim Befüllen im Schutzgas-Gegenstrom. Durch die NS45-Schliffhülse kann auch der Flanschdeckel un-

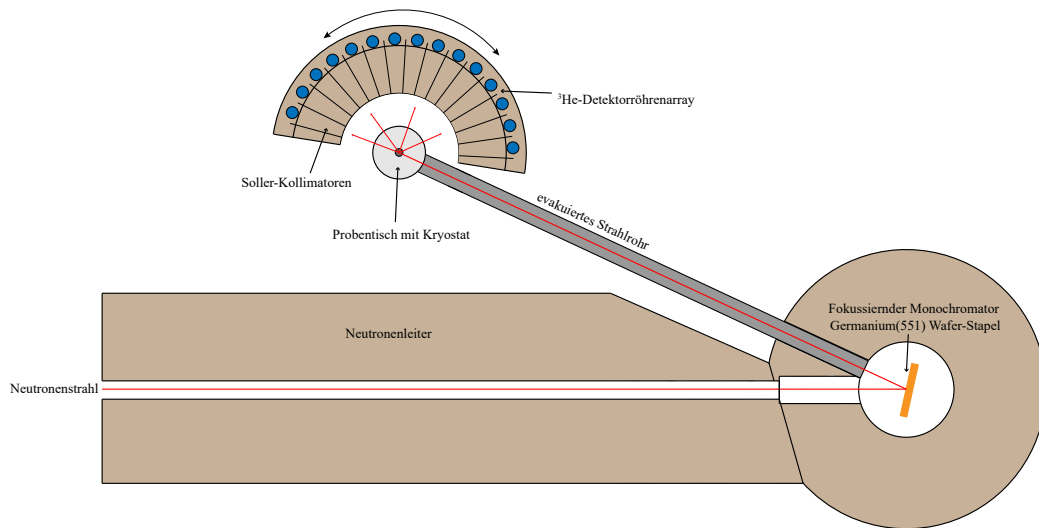


Abbildung 3.5. Aufbau des SPODI Pulver-Neutronendiffraktometers am Forschungsreaktor München II.

ter Schutzgas aufgeschraubt werden. Die ganze Apparatur kann währenddessen mit Eis gekühlt werden, um den Verlust flüchtiger Bestandteile einzudämmen. Aufgrund der großen Öffnung der Apparatur sollte diese während des Befüllens mit Alufolie oder ähnlichem abgedeckt werden, um den Luftausschluss zu verbessern.

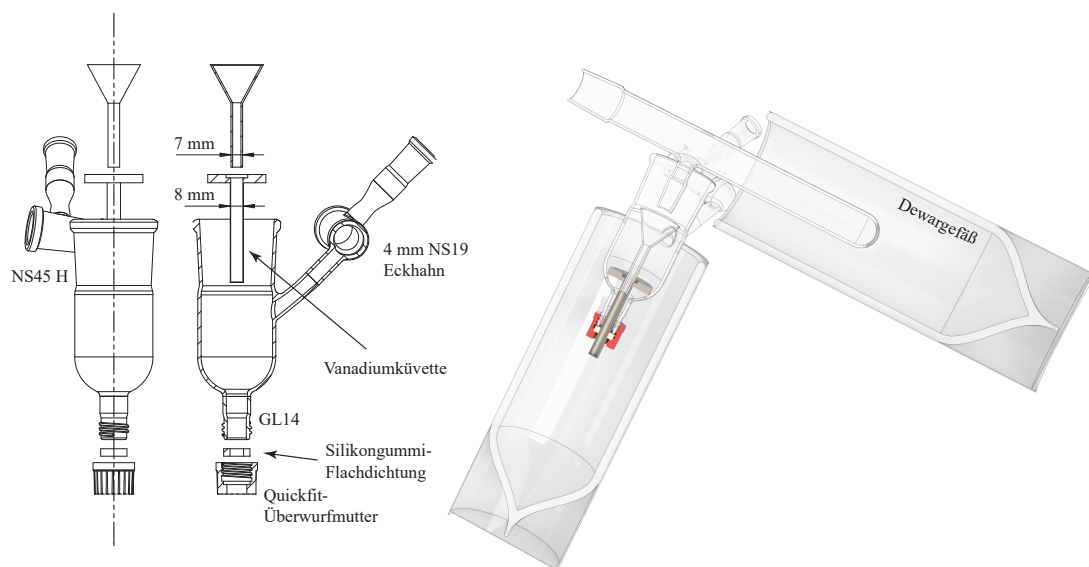


Abbildung 3.6. Zeichnung einer Apparatur zum Befüllen einer Neutronenküvette in Schlenk-technik. Links und Mitte: Explosionsansicht und Darstellung der Einzelteile im Schnitt. Rechts: Schnitt durch eine gerenderte Darstellung der Apparatur während der Befüllung einer Küvette unter Kühlung.

3.2 Infrarotspektroskopie

Eine weitere routineanalytische Methode dieser Arbeit ist die Infrarotspektroskopie. Mit ihrer Hilfe können Probenbestandteile bis zu einer Konzentration von etwa 1% beobachtet werden. Anteile geringerer Konzentration können nachweisbar sein, wenn diese über starke Banden verfügen. Spuren mit einer Konzentration $< 0.1\%$ sind in der Regel nicht mehr erfassbar.^[413] Die IR-Spektroskopie wurde für diese Arbeit hauptsächlich zum Nachweis der Abwesenheit charakteristischer Schwingungsbanden von Wasser oder oxidischer Bestandteile wie des Uranylkations genutzt, aber auch zum Beispiel zum Nachweis von Cyaniden.

IR-Spektren wurden mit einem *Bruker-alpha*-FT-IR-Spektrometer mit ATR-Einheit (Attenuated Total Reflection) mit einer Auflösung von vier reziproken Zentimetern gemessen. Dieses Spektrometer ist sehr kompakt und findet Platz in einem Handschuhkasten. Das Gerät besteht aus einer Quelle für MIR-Strahlung (*CenterGlow*), einem Interferometer mit KBr-Optik und einem stabilisierten DTGS-Detektor (Einkristall aus deuteriertem Triglycinsulfat). Es enthält außerdem eine automatische Kalibrierungseinrichtung. Das ATR-Modul verfügt über austauschbare Einsätze mit verschiedenen Kristallen. Ein Diamantkristall dient als robuster Universaleinsatz, der chemisch sehr beständig ist (selbst gegen O_2PtF_6) und durch seine Härte unproblematisch zu behandeln ist. Diamant ist im gesamten Messbereich des Spektrometers von 4000 bis 400 Wellenzahlen IR-durchlässig, weist allerdings im Bereich um 2000 Wellenzahlen ein Absorptionsmaximum auf, welches das Signal-zu-Rausch-Verhältnis in diesem Bereich sehr verschlechtert. Für Proben, die charakteristische Banden in diesem Bereich aufweisen, wie zum Beispiel Cyanide, Azide oder Carbonylverbindungen, kann ein Germaniumkristall verwendet werden, der allerdings den Messbereich auf etwa 4000 bis 550 cm^{-1} einschränkt. Außerdem ist Germanium spröde und wird beim Auflegen von harten, körnigen Stoffen durch den Anpressdruck des Pressstempels zerstört.

Aufgrund der Bauweise als Einstrahl-Spektrometer muss zuerst ein Untergrundspektrum des leeren und möglichst sauberen ATR-Kristalls aufgezeichnet werden, das dann vom eigentlichen Probenspektrum abgezogen wird. Die Probenpräparation ist denkbar einfach – etwa 1 mm^3 der gepulverten Probe wird auf den ATR-Kristall gebracht und mit dem Pressstempel angedrückt. Die Spektren wurden mit dem OPUS Softwarepaket oder mit Origin2017 ausgewertet.^[414,415] Für weitergehende Informa-

tionen, insbesondere zur FT-IR-Technologie und zur ATR-Spektroskopie sei auf die Literatur verwiesen.^[413,416,417]

3.3 Ramanspektroskopie

Eine alternative Methode zur Messung von Schwingungsspektren ist die Ramanspektroskopie. Ramanspektren wurden mit verschiedenen Spektrometern aufgezeichnet: Einem *Horiba-Jobin-Yvon's-LabRAM-800HR*-Ramanmikroskop mit 632.832 nm He/Ne-Laser, einem *Renishaw*-Ramanmikroskop mit frequenzverdoppeltem Nd:YAG-Laser mit 532 nm Wellenlänge und einem *S&I-MonoVista-CRS+*-Confocal-Ramanmikroskop mit Diodenlasern der Wellenlängen 785, 633, 532, und 488 nm. Ein Vorteil der Ramanspektroskopie ist, dass einzelne, mikroskopisch kleine Kristalle untersucht werden können und dass die Messung in geschlossenen, transparenten Gefäßen stattfinden kann. So können auch Spektren von Ammoniakaten im Bombenrohr unter Druck gemessen werden. Besser ist es jedoch dafür ein dünnwandiges Kieselglasröhrchen mit 0.5 mm Wandstärke zu verwenden, da so weniger Licht vom Glas absorbiert wird. Zum Überführen von Einkristallen aus einem Schlenkrohr in ein solches Röhrchen unter permanenter Kühlung, wurde eine Apparatur nach Abbildung 3.7 gebaut. Die Handhabung ist allerdings schwierig und anfällig für Probleme, da kleine Einkristalle eine sehr geringe Wärmekapazität haben und daher

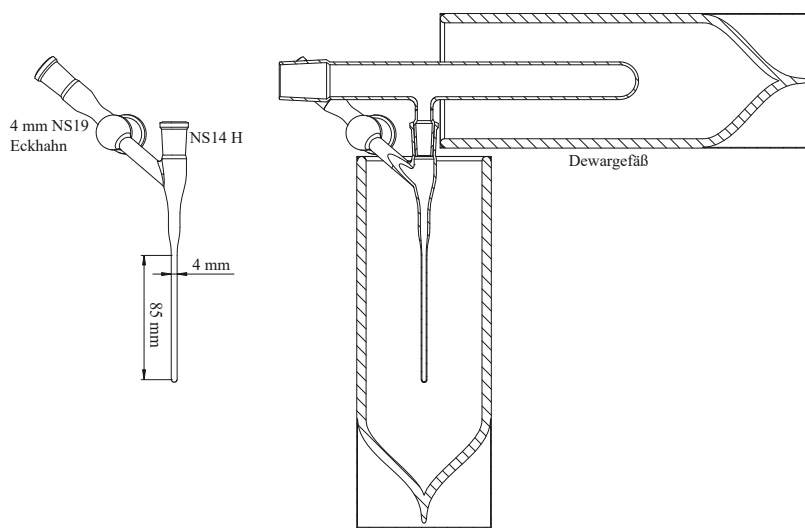


Abbildung 3.7. Zeichnung einer Apparatur zum Transferieren von Einkristallen in eine Ramankapillare unter Kühlung.

beim Überführen schnell zu warm werden. Außerdem kleben sie, wenn die Kühlkette gewahrt wird, durch anhaftendes Ammoniak oft an der Glaswand fest und fallen nicht in das enge Röhrchen hinein. Meist ist daher die direkte Durchführung der Reaktion in einem solchen Röhrchen der einfachere Weg.

3.4 Thermogravimetrie

Bei einer Thermogravimetrischen Messung wird der Masseverlust einer Probe während des Aufheizens mit einer definierten Heizrate aufgezeichnet. Damit können Zersetzungspunkte ermittelt werden und über das Verhältnis des Masseverlusts zur Probenmasse kann abgeschätzt werden, welches Zersetzungsprodukt sich verflüchtigt. Wesentlich genauer ist dies mit einem angekoppelten Massenspektrometer möglich. Diese Möglichkeit war mit dem STA-409C von *Netzsch* mit *Omnistar*-GSD-301-O-Massenanalysator von *Pfeiffer* und TASC-414/3-Signalverstärker gegeben, welches freundlicherweise von *Prof. Hinrichsen* zur Verfügung gestellt und von *Dr. Matthias Fichtl* bedient wurde.

Sehr rudimentäre Thermoanalysen können auch durch mehrfaches manuelles Wägen einer Probe während eines Heizvorganges durchgeführt werden. So wurde zum Beispiel der Bromgehalt von UBr_5 durch Zersetzung zu UBr_4 untersucht.

3.5 Elementanalytik

3.5.1 Probenpräparation

Da die Uranhalogenide teilweise heftig mit Wasser reagieren, besteht die Gefahr, bei der Probenpräparation, zum Beispiel durch verspritzende Lösung oder durch freigesetzten Halogenwasserstoff, Analyt zu verlieren und so das Ergebnis zu verfälschen. Üblicherweise werden Elementaranalyseproben in Gelatinekapseln abgewogen und darin aufgelöst. Für die Probenpräparation im Handschuhkasten müssen diese Kapseln aber getrocknet werden, wodurch diese sehr spröde werden und sich stark elektrostatisch aufladen. Zudem ist die Trocknung nie vollständig, sodass die Kapseln im Handschuhkasten Wasser verlieren. Viel besser funktioniert die Einwaage in einen kleinen Teflonbecher mit Schraubdeckel. In den Deckel wird ein Loch gebohrt, das genau dem Durchmesser einer Spritzenkanüle entspricht. Nach dem Abfüllen im Hand-

schuhkasten wird dieses Loch mit Parafilm verschlossen, sodass beim Ausschleusen keine vorzeitige Hydrolyse des Inhalts eintritt. Über eine Spritze wird die benötigte Menge Wasser durch das Loch eingespritzt und die Kanüle erst nach kurzer Wartezeit entfernt, damit sich eventuell ausgasender Halogenwasserstoff im Wasser lösen kann.

3.5.2 Atomemissionsspektroskopie (AES)

Der Urangehalt der Urantetrahalogenide wurde per Mikrowellenplasma-Atomemissionsspektroskopie (*Agilent* 4200 MP-AES) in der Analytikabteilung der Universität Marburg bestimmt. Für die Analyse wurde die 424.166 nm-Spektrallinie herangezogen. Die Probenmenge wurde für eine Urankonzentration von etwa 3 bis 5 mg/mL bemessen. Die wässrige Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert.

3.5.3 Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX)

Rückstände der Fluorierungsreaktion von Platinoxidhydrat wurden mittels EDX-Analyse (Energy Dispersive X-Ray Analysis) mit einem *JEOL-JCM-6000-Tabletop*-Rasterelektronenmikroskop mit JED-System auf ihre Elementzusammensetzung hin untersucht. Diese Messungen wurden von *Magnus Greiwe* auf einem freundlicherweise von *Prof. Hubert Gasteiger* zur Verfügung gestellten Gerät durchgeführt. Die Proben wurden dazu mit elektrisch leitfähiger Klebefolie auf einen Aluminiumträger geklebt. Mit dem verwendeten Gerät lässt sich der Gehalt der Elemente von Bor bis Uran mit einer Genauigkeit von bis zu zwei Atomprozent bestimmen, wobei die ausgegebenen Werte zu Kohlenstoff aufgrund des Trägermaterials und zu Sauerstoff und Stickstoff aufgrund des Probentransfers an Luft nicht aussagekräftig sind.

3.5.4 Halogenidbestimmung

Chloridbestimmungen wurden von der Analytikabteilung der Universität Marburg durch potentiometrische Titration mit Silbernitratlösung durchgeführt. Dazu diente ein *Metrohm-803-Titrando* mit einer DM141-SC-Silberelektrode *Mettler Toledo*. Die Probe wurde auf eine Konzentration von etwa 2 mg/mL Chlorid in 4 mL Wasser eingestellt und mit 70 μL H_2SO_4 angesäuert.

Bromid- und Iodidbestimmungen wurden selbst mit einer Titration nach *Fajans* durchgeführt.^[418] Dazu wurde eine 1.0 millimolare Lösung von frisch umkristallisiertem und getrocknetem Silbernitrat angesetzt. Der Titer der Lösung wurde mit über

Nacht im Trockenschrank bei 150°C getrocknetem Kaliumiodid überprüft. Die Titration nach *Fajans* erfolgt im schwach essigsäuren Milieu. 1%-ige Na-Eosin-Lösung in Wasser dient als Indikator, wovon zwei Tropfen je 10 mL der Halogenidlösung zugegeben werden. Die Halogenidkonzentration wurde auf etwa 1 mmol/L eingestellt. Der Endpunkt der Titration wird durch Zusammenballen des Silberhalogenids angezeigt, wobei sich zugleich die Farbe des Indikators durch Adsorption an den Niederschlag verändert. Bei Bromid ist der Umschlag etwas schlechter zu erkennen. Bei einer Konzentration unter 1 mmol/L kann das Zusammenballen des Niederschlags bei der Iodidbestimmung ausbleiben, aber der Umschlag von rosa nach purpur ist noch deutlich erkennbar.

4 Uranhalogenide

4.1 Motivation und Zielsetzung

Dieser Teil der Dissertation behandelt Untersuchungen zur Darstellung und Charakterisierung einer Reihe von Uranhalogeniden und -cyaniden. Das Reaktionsverhalten dieser Verbindungen in flüssigem Ammoniak und insbesondere die Ammonolyse werden beschrieben.

4.1.1 Synthese der Uranhalogenide

Aufgrund ihrer grundlegenden Stellung im Uran-Rohstoffkreislauf, stellen Uranyl-nitrat und U_3O_8 die am einfachsten zugänglichen Edukte dar, die auch mit Uran natürlicher Isotopenzusammensetzung erhältlich sind (Abschnitt 1.2). Dies ist relevant, da nach §2 Absatz 3a Satz 3 des deutschen Atomgesetzes „*Gewinnung, Erzeugung, Lagerung, Bearbeitung, Verarbeitung, sonstige Verwendung und Beseitigung von künstlich erzeugten radioaktiven Stoffen*“ als Umgang definiert ist, von natürlich vorkommenden radioaktiven Stoffen aber nur, wenn dies „*auf Grund ihrer Radioaktivität, zur Nutzung als Kernbrennstoff oder zur Erzeugung von Kernbrennstoffen*“ geschieht. Das chemische „Arbeiten“ mit Uran und seinen Verbindungen nach §3 Abs. 1 Nr. 2 der bis 2019 gültigen Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) ist damit nur mit Natururan ohne besondere Umgangsgenehmigung oder die Einrichtung eines Kontrollbereiches erlaubt (und auch nur solange keine „Tätigkeit“ durch zielgerichtetes Nutzen der Radioaktivität vorliegt).^[419] Dies mag juristisch einleuchtend sein, aus naturwissenschaftlicher und strahlenschutztechnischer Sicht ist es unverständlich, da abgereichertes Uran (Abreicherung bezieht sich auf U-235 und damit technisch bedingt auch auf U-234) durch die längere Halbwertszeit des U-238 eine über 40% geringere Aktivität aufweist als Natururan (Abschnitt 1.4). Aufgrund der großen Menge überschüssigen, abgereicherten Urans aus der Kernbrennstoffproduktion, wurden jedoch in der Vergangenheit uranhaltige Feinchemikalien meist aus solchem Uran hergestellt. Neueres Material ist schwer zu beschaffen, da die üblichen Feinchemikalienhändler keine Uranverbindungen anbieten. Bei hohen Anforderungen an die Reinheit empfiehlt es sich ohnehin, luftempfindliche und hydrolyseanfällige Verbindungen wie die Uranhaloge-

nide selbst darzustellen, da eine nachträgliche Reinigung der Verbindungen meist mit hohem Aufwand verbunden oder praktisch unmöglich ist.

Uran tritt in seinen Verbindungen üblicherweise in den Oxidationsstufen +III bis +VI auf, wobei +IV die stabilste Oxidationsstufe ist. Dies ändert sich in Gegenwart von Oxidionen in Lösung, wo das Uranylkation, UO_2^{2+} , mit Uran in der Oxidationsstufe +VI die stabilste Spezies ist.^[7,14] Ein einzelnes Beispiel für Uran(II) wurde beschrieben.^[160]

Alle binären Tri- und Tetrahalogenide sind bekannt,^[14,318] wobei Urantetraiodid bereits bei Zimmertemperatur langsam unter Iodabgabe zu UI_3 reduziert wird.^[420,421] Übliche Darstellungsmethoden der Tetrahalogenide sind die Carbohalogenierung von Uranoxiden mit Kohlenstoff und dem entsprechenden Halogen, oder deren Reaktion mit Halogenkohlenwasserstoffen.^[4,14,422,423] UCl_4 wird meist durch Refluxieren von UO_3 oder dessen Hydrat mit Hexachlorpropen bei 190°C hergestellt.^[424] Dabei verbleiben oft oxidische und andere nicht genauer bekannte Verunreinigungen. Die Reinigung von UCl_4 kann durch Sublimation im Chlorstrom, im Hochvakuum, oder durch chemischen Transport erfolgen.^[357,422,423,425] Die Entfernung höherer Uranchloride kann dabei Probleme bereiten.^[426] Eine Alternative besteht in der Oxidation von Uranhydrid, UH_3 , mit Ammoniumchlorid und thermischer Zersetzung des Ammoniumhexachloridouranats, $(\text{NH}_4)_2\text{UCl}_6$.^[427] UBr_4 wird durch Carbobromierung aus Uranoxid oder durch Oxidation diverser Uranverbindungen wie UH_3 , US_2 oder UC mit Brom erhalten.^[14,428,429] Die Sublimation im Stickstoffstrom führt zu partieller Zersetzung zu UBr_3 und Brom.^[428] Außerdem lassen sich Spuren von Kohlenstoff-Brom-Verbindungen nicht vollständig entfernen.^[430] UI_4 wird üblicherweise aus den Elementen dargestellt, wobei je nach Temperatur UI_3 entsteht.^[420,421] Die Iodierung von Urandioxid mit Aluminiumiodid wurde ebenfalls beschrieben.^[55,431,432] Die Synthese von UF_4 erfolgt üblicherweise durch Fluorierung von UO_2 mit wasserfreiem Fluorwasserstoff. Ein reines Produkt, welches völlig frei von sauerstoffhaltigen Verunreinigungen ist, lässt sich nur durch anspruchsvolle Sublimation erreichen: Es ist eine Temperatur über 1000°C und ein strenger Ausschluss von Sauerstoff nötig, inklusive der Vermeidung oxidischer Materialien wie Korund.^[14]

Die Uran(III)-Halogenide werden üblicherweise durch Reduktion der Uran(IV)-Halogenide, mit Wasserstoff, Aluminium oder Zink, hergestellt.^[14,318,433–435] Die dabei nötigen hohen Temperaturen führen oft zu Problemen wie unvollständiger Reaktion durch Sintern.^[14,424] Auch können so leicht oxidische Verunreinigungen eingeschleppt

werden. Alternativ ist die Synthese durch Reaktion von Uranhydrid mit Halogenwasserstoffen möglich.^[14,436] UI_3 kann auch direkt aus den Elementen dargestellt werden.^[437] Eine Reinigungsmethode wurde nur für UCl_3 durch chemischen Transport mit Iod berichtet.^[14]

Uran in höheren Oxidationsstufen +V und +VI (sofern dieses nicht in Form des UO_2^{2+} -Kations vorliegt) wirkt stark oxidierend, weshalb bislang kein Uranpentaiodid bekannt ist und auch UBr_5 leicht in das Tetrabromid und Brom dissoziiert.^[438] Zudem neigen Uran(V)-Verbindungen, vor allem in wässriger Lösung, zur Disproportionierung.^[7] Ein Uranhexabromid ist nicht bekannt und auch das Hexachlorid zersetzt sich leicht. UF_5 kann unter anderem durch photolytische Reduktion von UF_6 mit H_2 oder CO oder durch Komproportionierung von UF_6 und UF_4 dargestellt werden.^[318,439,440] Uranhexafluorid ist zwar aufgrund seiner Rolle im Uran-Anreicherungsprozess auch mit der Isotopenzusammensetzung des Natururans in großer Menge im Umlauf, jedoch in kleinen Gebinden für Laborzwecke kaum erhältlich. Es kann aber alternativ durch Fluorierung verschiedenster Uranverbindungen mit Fluor oder ClF_3 dargestellt werden.^[7,12,441] Die Chlorierung von Uran oder Uranoxiden mit Chlorierungsmitteln wie Chlor, Thionylchlorid oder Tetrachlormethan führt in Abhängigkeit von Druck und Temperatur neben UCl_4 auch zu UCl_5 und UCl_6 . Diese sind thermisch nicht stabil und spalten daher bei höherer Temperatur Chlor unter Bildung von UCl_4 ab. UCl_5 kann außerdem zu UCl_6 und UCl_4 disproportionieren. Die beste Synthesemethode für stöchiometrisch zusammengesetztes UCl_5 und UCl_6 soll daher die Metathese der entsprechenden Fluoride mit BCl_3 sein.^[441–443] Uranpenta-bromid wurde lange Zeit gar für nicht existent erklärt.^[444] Diese Verbindung weist bereits bei 90°C den Dampfdruck flüssigen Broms auf.^[438] Zur Synthese aus den Elementen, beziehungsweise aus UBr_4 und Brom, ist aber eine nicht weit darunter liegende Temperatur von 55°C nötig. Mit Acetonitril als Katalysator gelingt die Synthese bereits bei Zimmertemperatur.^[445] Auch die Metathesereaktion von UF_5 und BBr_3 wurde beschrieben.^[443]

Insbesondere im Bereich der metallorganischen Chemie werden Lösungsmitteladdukte der entsprechenden Halogenide eingesetzt, für die einfache Synthesen in den entsprechenden Donorlösungsmitteln entwickelt wurden.^[143–147,446] Auf diese soll hier jedoch nicht eingegangen werden, da die Donorliganden sich meist nur durch stärker koordinierende Liganden entfernen lassen, sodass Reaktionen mit schwach koordinierenden Verbindungen nicht sinnvoll untersucht werden können. Unter den harschen

Bedingungen, die bei Festkörperreaktionen zumeist Anwendung finden, zersetzen sich diese Liganden unter Bildung von Urancarbid oder -oxiden.

Zwar wird Uranmetall als Werkstoff genutzt und ist damit relativ weit verbreitet, allerdings wird dafür üblicherweise abgereichertes Uran verwendet (Abschnitt 1.3). Eine einfache Laborsynthese für reines Uranmetall ist nicht verfügbar und die Reinigung mit im Labor üblichen Methoden ist kaum möglich. Gleiches gilt für Uranhydrid, welches aus Uranmetall dargestellt wird. Es ist daher wünschenswert, zur Synthese der Uranhalogenide vor allem auf die besser verfügbaren Uranoxide zurückzugreifen. Eigene Vorarbeiten im Rahmen der Master's Thesis zeigten, dass Urantetrachlorid aus Urandioxid in einer Metathesereaktion mit Aluminiumchlorid durch *in situ*-Gasphasentransport in Form großer Einkristalle erhalten werden kann.^[351] Ein erstes Ziel dieser Promotionsarbeit war es, darauf aufbauend Synthesen für alle Uranhalogenide zu erproben und bei Bedarf neu zu entwickeln, um möglichst reine und sauerstofffreie Edukte für weitere Reaktionen zu gewinnen. Dieser Dissertation vorhergehende Arbeiten der Arbeitsgruppe *Kraus* zur Ammonolyse von Uranhalogeniden resultierten teils in Oxokomplexen des Urans, die vermutlich auf Hydrolysereaktionen während der Synthese der Uranhalogenide zurückzuführen sind.^[403,447] Solche Reaktionen sollten mit verbesserten Synthesemethoden vermieden werden.

4.1.2 Reaktionen der Uranhalogenide in flüssigem Ammoniak

4.1.2.1 Ammoniak als Modell für wässrige Systeme

Urankationen aller Oxidationsstufen sind harte *Lewis*-Säuren.^[7] In Gegenwart von Wasser bewirkt die *Lewis*-Acidität eine große Neigung zur Hydrolyse von Uranverbindungen und die Deprotonierung des koordinierten Wassers (vgl. Abschnitt 1.8). Lösliche Uran(III)-Verbindungen werden von Wasser außerdem oxidiert und Uran(V)-Verbindungen disproportionieren in wässriger Lösung.^[7] Sechswertige Urankationen liegen in Wasser ausschließlich in Form von Uranylkationen, UO_2^{2+} , vor. Während umfangreiche Studien zur Hydrolyse von Verbindungen des Urans hinsichtlich thermodynamischer und spektroskopischer Daten unternommen wurden,^[448] gibt es wenige Berichte zur Struktur der vorliegenden Spezies und insbesondere kaum genaue Strukturdaten aus Kristallstrukturanalysen. Eine der vorherrschenden Methoden zur Gewinnung von Strukturdaten gelöster Spezies ist die *Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy* (EXAFS).^[449]

Vor allem die Verbindungen der chemisch besonders harten U^{4+} -Kationen neigen zu Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen und liegen nur in geringer Konzentration in stark sauren Lösungen als einkernige Komplexe vor.^[7,449] Anionische Hydroxidokomplexe sind nicht bekannt. Es wird vermutet, dass bei hohem pH-Wert, wie in einmolarer Natronlauge, zum Beispiel tetrameres $U_4(OH)_{16}$ vorliegt, in welchem die Koordinationssphäre des Urans gesättigt ist.^[7] Durch Olation und Oxolation wird dann schnell schwerlösliches $UO_{(2+x)} \cdot xH_2O$ gebildet. Amminkomplexe können in wässriger Lösung nicht beobachtet werden, da unter dem dazu nötigen pH-Wert Hydroxidokomplexe entstehen.^[7] Aufgrund der chemischen Härte der Urankationen bilden Fluoridionen unter den Halogenidionen die stabilsten Komplexe mit Uran und schwerere Halogenidionen binden zunehmend schwächer.^[7]

Unter stark reduzierenden Bedingungen konnten Kristalle des Triflats des Nonaquauran(III)-komplexes $[U(H_2O)_9]^{3+}$ isoliert werden.^[450] Vom chemisch härteren Uran(IV)-Kation liegen jedoch nur EXAFS-Daten aus stark saurer verdünnter Lösung in 1.5 molarer Perchlorsäure vor. Wahrscheinliche Spezies sind $[U(H_2O)_n]^{4+}$, und bei Zusatz eines Äquivalents Fluorid, $[UF(H_2O)_n]^{3+}$, mit $n = 10 \pm 1$.^[451] $n = 10$ scheint in Analogie zum Dekaaquathorium(IV)-Komplex plausibel.^[452] Hennig *et al.* schlossen hingegen aus EXAFS-Messungen auf den Aquakomplex $[U(H_2O)_9]^{4+}$ und in Gegenwart von Chloridionen auf die Aquachloridokomplexe $[UCl(H_2O)_8]^{3+}$, $[UCl_2(H_2O)_{(6-7)}]^{2+}$ und $[UCl_3(H_2O)_5]^+$.^[453] Uranylkationen werden von Wassermolekülen fünffach koordiniert, sodass sich mit den beiden Oxidoliganden eine pentagonale Bipyramide als typisches Koordinationspolyeder um das Uran(VI)-Kation ergibt. Das Uranylkation verhält sich wie ein zweifach geladenes Kation und bildet bevorzugt hydroxidverbrückte Komplexe aus. Diese lagern sich durch Oxolation zu größeren zweidimensionalen Netzen zusammen, in denen die pentagonal-bipyramidale Koordinationssphäre um die Uranatome als Strukturmotiv erhalten bleibt.^[449]

Das Th^{4+} -Kation ist chemisch gut vergleichbar mit dem U^{4+} -Kation, ist aber chemisch weicher und etwas weniger hydrolyseanfällig, sodass $[Th(H_2O)_{10}]Br_4$ aus konzentrierter HBr-Lösung kristallisiert werden kann.^[452] Dieser Komplex ist bislang der einzige strukturell charakterisierte homoleptische Aquakomplex eines vierwertigen Actinoids und wurde auch in Lösung nachgewiesen.^[449] Ein Dekaaquakomplex steht aber im Widerspruch zu quantenchemischen Modellen und anderen Studien zu gelösten Spezies, sodass Fragen nach der Rolle der Anionen für die Stabilität

der kationischen Komplexe aufkommen.^[449,454] Kristallstrukturdaten einkerniger Hydrolyseprodukte liegen bislang nicht vor,^[449] jedoch scheinen zweifach hydroxidverbrückte, dinukleare Thoriumkomplexe, wie $[(\text{H}_2\text{O})_6\text{ClTh}(\mu\text{-OH})_2\text{ThCl}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$, bevorzugt zu kristallisieren.^[449,455] Auch dreifache Verbrückung mit einem zusätzlichen Aqualiganden wurde beobachtet.^[456] Ein hydroxidverbrückter dreikerniger Thoriumkomplex liegt als Ring vor, wobei hier Tetraphenylporphyrinliganden stabilisierend wirken.^[457] Aber auch unendliche Ketten können gebildet werden, wie anhand der Kristallstrukturen basischer Salze wie $\text{Th}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ gezeigt wurde.^[456]

Nicht aus Wasser, sondern aus Acetonitril konnte ein vierkerniger Thoriumkomplex kristallisiert werden, der aus tetraederähnlich, um ein zentrales μ_4 -Sauerstoffatom angeordneten, Thoriumatomen besteht und durch Tetraethylenglycolatliganden stabilisiert wird. Die Kanten des Tetraeders sind zum Teil mit Chloridionen, zum Teil mit Sauerstoffatomen des Glycolats verbrückt.^[458] Noch weiter oligomerisierte Aquakomplexe des Thoriums konnten in Form von sechs- und achtkernigen Komplexen isoliert werden.^[459–461] Sechskernige Hydrolyseprodukte wurden in Lösung bereits im Sauren bei pH 3.5 nachgewiesen.

Für Uran(IV) gibt es Hinweise auf vergleichbare Struktur motive, jedoch keine Strukturdaten von Verbindungen aus wässriger Lösung. Die beschriebenen Komplexe sind geprägt von mitunter großen organischen Liganden, die durch ihren sterischen Anspruch vermutlich starken Einfluss auf die enthaltenen Uran-Sauerstoff-Einheiten haben. Ein auffälliger Unterschied zu Komplexen des Thoriums ist, dass zwar auch zweikernige Komplexe gebildet werden, dass diese aber von Oxidoliganden verbrückt werden und nicht von Hydroxidionen. Eine mögliche Ursache dafür könnte die Synthese der Urankomplexe unter nichtwässrigen Bedingungen sein.^[449] Andere Komplexe, wie ein μ_4 -Sauerstoff-zentrierter, vierkerniger Komplex aus tetraederähnlich angeordneten Uranatomen,^[462] ein μ_3 -Sauerstoff-verbrückter sechskerniger Komplex und unendliche Ketten im basischen Uransulfat, sind analog zu Thoriumkomplexen aufgebaut.^[463,464]

Das Wissen über solche Komplexe ist essentiell für das Verständnis des Verhaltens von Uran und anderen Actinoiden in der Umwelt, zum Beispiel durch Auslaugung von Abraumhalden, bei Wassereintritt in Lager für radioaktive Abfälle und ähnliche Szenarien.^[465] Salzstöcke als Lagerorte könnten zur Bildung von Halogenidokomplexen führen, die die Mobilität von Uran auch unter reduzierenden Bedingungen erhöhen, unter welchen sonst $\text{UO}_{(2+x)}$ ausfallen würde.^[453] Darüber hinaus trägt dieses

Wissen auch zum Verständnis nasschemischer Prozesse zur Verarbeitung von Uran bei. Besonders potentiometrische Methoden können nicht zwischen Olation und Oxolation unterscheiden, wenn die gleiche Anzahl an Protonen freigesetzt wird (*proton ambiguity*). Spektroskopische Methoden wie EXAFS können Koordinationszahlen nur mit einem Fehler von etwa 10% bestimmen und sind auf passende Modelle zur Verfeinerung angewiesen.^[449]

Da der Grad der Solvolysereaktionen vom Autoprotolysegleichgewicht des Lösungsmittels abhängig ist, ist die Ammonolyse weitaus weniger stark ausgeprägt als die Hydrolyse.^[220] Intermediate der Ammonolysereaktionen in flüssigem Ammoniak sollten daher leichter zu isolieren sein und könnten Rückschlüsse auf die Strukturvielfalt in Wasser gelöster Spezies geben. Dieses Wissen könnte zu einer verbesserten Interpretation von Messungen der wässrigen Lösungen hilfreich sein.

4.1.2.2 Ammoniakate und Ammonolyse der Uranhalogenide

Etwa in den 1960er Jahren beschäftigten sich einige Arbeitsgruppen mit der Ammonolyse von Uranhalogeniden mit dem Hintergrund der Synthese von Spaltstoffnitriden.^[430] Diese Studien basierten vor allem auf Elementaranalysen und tensimetrischen Analysen, zum Teil aber auch auf Debeye-Scherrer-Aufnahmen^[426,466] und Infrarotspektren.^[467]

Allein aus den auftretenden Farben und Elementaranalysen des Rückstandes wurde geschlossen, dass UF_6 von Ammoniak zu UF_5 und NH_4UF_6 reduziert wird.^[468,469] UF_4 und UF_3 wurden bis 300°C als vollkommen unreaktiv gegenüber Ammoniak beschrieben. Diese Fluoride sollen erst bei höheren Temperaturen langsam Stickstoff aufnehmen, bis bei 600°C höhere Urannitride, $\text{UN}_{(1.6-1.7)}$, nachweisbar sind.^[470] Auch an anderer Stelle wurde UF_4 als unlöslich beschrieben, es soll aber unter 10 bar Ammoniakdruck ein blaugrünes Ammoniakat mit 4.2 bis 4.6 Molekülen Ammoniak bilden.^[471,472]

Besonders ausführlich und in einem weiten Temperaturbereich wurden die Ammonolysereaktionen des Urantetrachlorids und -trichlorids betrachtet und vereinzelt auch mit den schwereren Halogeniden verglichen. Hierzu wurden zahlreiche Debeye-Scherrer-Aufnahmen publiziert, allerdings ohne daraus Strukturinformationen zu gewinnen. Die Rietveld-Methode war noch nicht entwickelt, aber die Diffraktogramme sind ohnehin meist reich an breiten Reflexen und haben einen hohen Untergrund.^[426] UCl_4 reagiert energisch mit Ammoniak, was je nach

Menge ohne Kühlung bis zum Schmelzen führen kann. Abhängig von Temperatur, Druck und Zustand des Ammoniaks wurden zum Teil widersprüchliche Ergebnisse präsentiert, welche der Übersicht halber im Folgenden aufgezählt werden.^[426]

Bei niedrigeren Temperaturen entstehen Ammoniakate oder Ammin Komplexe:

- UCl_4 soll mit flüssigem Ammoniak $\text{UCl}_4 \cdot 12\text{NH}_3$ bilden, welches bis 100°C beständig ist.^[473] Bei höherer Temperatur soll daraus $\text{UCl}_4 \cdot 8\text{NH}_3$ werden.^[473]
- Anhand des Dampfdrucks bestätigte *Spacu* die Existenz eines grauweißen Dodekaammoniakats, $\text{UCl}_4 \cdot 12\text{NH}_3$, bei -78°C ,^[474] welches allerdings nur bis -62°C beständig sein soll und dann zum Dekaaammoniakat, $\text{UCl}_4 \cdot 10\text{NH}_3$, wird.^[474]
- Dieses soll bei -42°C in ein grünbraunes Hexaaammoniakat, $\text{UCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, übergehen, ohne Hinweise auf ein intermediäres Oktaammoniakat^[474] und bei -30°C in ein Pentaammoniakat, $\text{UCl}_4 \cdot 5\text{NH}_3$.^[474]
- Bei $+35^\circ\text{C}$ soll ein bis 111°C beständiges Tetraammoniakat, $\text{UCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, entstehen.^[474]
- Bis 184°C sei dann ein Triammoniakat, $\text{UCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$, beständig.^[474]
- *Selbin et al.* wiederum beobachteten $\text{UCl}_4 \cdot 8\text{NH}_3$ nach der Reaktion von UCl_4 mit flüssigem NH_3 und Abpumpen des überschüssigen NH_3 bei 20°C .^[467]
- Hingegen fanden *Berthold et al.* $\text{UCl}_4 \cdot (6.9 - 7.3)\text{NH}_3$, nach der Reaktion von UCl_4 mit gasförmigem NH_3 bei Zimmertemperatur und bemerkten eine geringfügige Ammonolyse unter Freisetzung von NH_4Cl .^[426,466]
- Bei Reaktion mit flüssigem Ammoniak bei -78°C und Verdampfen desselben bei Zimmertemperatur stellte sich ein etwas höherer Ammoniakgehalt ein ($\text{UCl}_4 \cdot (7.3 - 7.5)\text{NH}_3$). Auch hier wurde Ammonolyse beschrieben.^[426]
- Die Reaktion mit flüssigem Ammoniak unter einem Druck von 9 - 10 bar bei Zimmertemperatur führte zu einem noch höheren Ammoniakgehalt in $\text{UCl}_4 \cdot (9 - 10)\text{NH}_3$, wobei ebenfalls geringfügige Ammonolyse beobachtet wurde.^[426,466]
- Übereinstimmend mit anderen Arbeiten bildete sich daraus bei 20 bis 45°C im trockenen Stickstoffstrom oder bei Zimmertemperatur im Vakuum $\text{UCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$. Der weitere Abbau soll bereits bei 60°C erfolgen.^[426,466]

- *Selbin* gab als Bedingung für die Bildung des Tetraammoniakats hingegen über 80 °C im Vakuum an.^[467]
- Außerdem beschrieb *Selbin* im Gegensatz zu anderen Arbeiten $\text{UCl}_4 \cdot \sim 2\text{NH}_3$ als weitere Zwischenstufe bei 220 °C im Vakuum,^[467] wofür *Berthold* und *Knecht* kein Anzeichen sahen.^[426]
- Diese Autoren gaben $\text{UCl}_4 \cdot \text{NH}_3$ als letztes beständiges Ammoniakat bis 300 °C an, welches anschließend ammonolytisch zersetzt wird.^[426,466]
- *Burk* und *Naumann* verglichen die Reaktionen von UCl_4 und UBr_4 mit flüssigem Ammoniak, nachdem im NH_3 -Strom erwärmt wurde. Die Autoren interpretierten ihre Messungen als kontinuierlichen Abbau von $\text{UCl}_4 \cdot (8.8 \pm 0.5)\text{NH}_3$ beziehungsweise $\text{UBr}_4 \cdot (10.6 \pm 0.3)\text{NH}_3$ ohne Zwischenstufen.^[430]
- Die einzige Ausnahme schien $\text{UCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ (stabil zwischen 70 und 180 °C) zu sein.^[430]
- Außerdem beobachteten *Burk* und *Naumann* keine Ammonolyse in flüssigem NH_3 , sondern erst in gasförmigem ab 200 °C.^[430]
- Nach *Burk* bildet auch UI_4 bis 200 °C Ammoniakate analog zum Bromid und Chlorid.^[471] Bei einem Bar Ammoniak soll $\text{UI}_4 \cdot 10\text{NH}_3$ im Bereich von 50 bis 100 °C und $\text{UI}_4 \cdot (4 - 5)\text{NH}_3$ bei 150 bis 200 °C entstehen, wobei nur sehr geringfügige Ammonolyse auftritt.^[470]
- Wenn im Vakuum langsam auf 400 °C erhitzt wird, soll die Rückbildung von UCl_4 aus $\text{UCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ erfolgen, während beim schnellen Erhitzen Ammonolyse eintritt.^[426]

Bei höheren Temperaturen tritt Ammonolyse ein:

- *Selbin* beschrieb das Amidchlorid $\text{U}(\text{NH}_2)\text{Cl}_3$ als Ammonolyseprodukt bei 240 bis 250 °C im Vakuum.^[467]
- Dies entspricht der Beobachtung von *Berthold* und *Knecht* bei 350 bis 450 °C im Stickstoffstrom.^[475,476]
- *Burk* und *Naumann* gingen ebenfalls von amorphen Amiden als Produkte der Ammonolyse von UBr_4 und UCl_4 aus, allerdings mit wechselnder Zusammensetzung bezüglich des Amid/Halogenid-Verhältnisses und mit eventueller Addition von Ammoniak oder einer Einlagerung von Ammoniumhalogenid im Kristallgitter.^[430]

- Bei 500 °C sollen dann die Imidhalogenide $U(NH)Cl$ und $U(NH)Br$ entstehen,^[430]
- die bei noch bei höherer Temperatur in die Nitridhalogenide $UNBr$ und $UNCl$ übergehen.^[430]
- $UNCl$ soll bei 600 - 700 °C zu $UN_{1,75}$ werden, $UNBr$ hingegen erst bei 850 °C.^[430]
- Im Gegensatz dazu beschrieben *Berthold* und *Knecht* eine Reduktion zu kristallinem UCl_3 im N_2 -Strom bei 475 °C^[475,476]
- und den weiteren Ammonolyseverlauf wie bei UCl_3 (siehe unten).^[475,476]
- Die Ammonolyse von UI_4 bei 200 bis 350 °C lieferte eine braune, amorphe Substanz, die sich in flüssigem NH_3 löste und für ein Uranamidiodid gehalten wurde.^[471]
- Ab 300 °C wurde daraus UNI , welches auch über 1000 °C beständig ist.^[471]

Aufgrund der Härte des Urankations nimmt die Uran-Halogen-Bindungsstärke mit zunehmendem Ionenradius des Halogenidions ab. Dadurch ist die Ammonolyse der schwereren Uranhalogenide bei höheren Temperaturbereichen stärker ausgeprägt.^[470] Die offensichtlichen Diskrepanzen der Ergebnisse verschiedener Autoren waren diesen natürlich bewusst. Mögliche Gründe dafür sind deutlich verschieden lange Reaktionszeiten, unterschiedliche Ansatzgrößen und Reaktionsbedingungen (Abbau im Vakuum, N_2 - oder NH_3 -Strom). Zudem kann bei Wägungen zur Analyse schwach gebundenes Ammoniak verloren gehen und so die Ergebnisse verfälschen. Unterschiede im Grad der beobachteten anfänglichen Ammonolyse könnten zum Beispiel durch unterschiedliche initiale Reaktionswärme erklärbar sein. So untersuchten *Berthold* und *Knecht* gezielt den Einfluss verschiedener Bedingungen auf die Ammonolyse. Beim Erhitzen einer kleinen Menge des höheren Ammoniakats von UCl_4 im Vakuum traten UCl_3 und NH_4Cl auf, wohingegen bei größerer Menge kein UCl_3 , sondern $U(NH)Cl$ und UN_x mit $x \leq 1.75$ entstanden, ebenso wie bei Zersetzung des höheren Ammoniakats unter Druck bei 550 °C.^[426] Ging die Ammonolyse hingegen vom Tetraammoniakat aus, verlief der Abbau wieder nur über UCl_3 .^[426] Reagierte UCl_4 mit gasförmigem Ammoniak bei 500 °C, wurde das Amidchlorid $U(NH_2)Cl_2$ und erst bei Temperaturen über 500 °C das Imidchlorid $U(NH)Cl$ beobachtet,^[426] welches *Burk* und *Naumann* schon ab 400 °C identifizierten.^[430]

Zwischen Kristallammoniak und an das Urankation koordinierendem Ammoniak wurde bei der Beschreibung der Produkte im allgemeinen nicht unterschieden, jedoch

wiesen *Berthold* und *Knecht* darauf hin, dass in Analogie zum Kristallwasser zwischen Strukturammoniak und Koordinationsammoniak unterschieden werden sollte.^[466] Aus der Reaktivität gegenüber CO_2 wurde geschlossen, dass vier Moleküle Ammoniak an UCl_4 koordiniert seien, und der Rest als Kristallammoniak vorläge. Bei UCl_3 seien es drei Moleküle.^[436]

Deutlich anders als die Tetrahalogenide, reagieren die Urantrihalogenide. Sowohl UCl_3 und UBr_3 sollen praktisch unabhängig vom Druck zwischen ein und zehn Bar und auch in einem Temperaturbereich von -78 bis 25°C Ammoniakate der ungefähren Zusammensetzung $\text{UX}_3 \cdot (6.8 - 6.9)\text{NH}_3$, mit $X = \text{Cl}, \text{Br}$, bilden. Außerdem tritt nur geringfügige Ammonolyse ein.^[436,466] Der Abbau im Stickstoffstrom soll über $\text{UCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ bei Zimmertemperatur und über $\text{UCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ bei mehr als 45°C verlaufen.^[466] Ab 350°C soll zum Teil Ammonolyse eintreten, es wird aber hauptsächlich das Trihalogenid zurückgewonnen.^[466] Auch *Burk* beschrieb die Ammoniakatbildung von UBr_3 und UCl_3 unter Inertgas bei bis zu 250°C als weitgehend reversibel. Selbst unter Ammoniakatmosphäre soll ab 300°C freies Urantrihalogenid entstehen.

Partielle Ammonolyse soll schon in flüssigem Ammoniak auftreten, allerdings nur zu Beginn der Reaktion oder bei Temperaturerhöhung.^[470] UBr_3 erfährt stärkere Ammonolyse als UCl_3 . Als Produkte wurden auch in flüssigem Ammoniak Ammoniumhalogenide und Imid- beziehungsweise Nitridhalogenide beschrieben.^[470] *Berthold* und *Knecht* beschrieben, dass bei 450 bis 500°C NH_4Cl abgegeben wird und postulierten die Amidchloride, $\text{U}(\text{NH}_2)\text{Cl}_2$ und $\text{U}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}$, als Produkte. Zwischen 500 und 550°C soll dann, wie bei UCl_4 das $\text{U}(\text{NH})\text{Cl}$ entstehen, welches bei 800°C $\text{UN}_{1.75}$ (CaF₂-Typ) bildet. Es entsteht also nicht UN, wie man anhand der initialen Oxidationsstufe erwarten könnte, da die Ammonolyse oxidativ verläuft. Dies wurde unter anderem darauf zurückgeführt, dass die entstehenden Uranverbindungen gute Katalysatoren für die Gleichgewichtsreaktion des Ammoniaks hin zu seinen Elementen sind, sodass Stickstoff als Oxidationsmittel auftreten kann.^[426,436,475,476] *Burk* fand keine Hinweise auf Amidhalogenide, sondern bereits bei 400°C vollständige Umsetzung zum Imid- beziehungsweise Nitridhalogenid und zwischen 700 und 800°C den weiteren Abbau zum Nitrid.^[470] An anderer Stelle berichtete *Burk* allerdings, dass die Zwischenprodukte $\text{U}(\text{NH})X$ (mit $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) auch im Vakuum oder unter Argon bis 1100°C weitgehend stabil seien und dass geringe Anteile an UX_4 , H_2 und NH_4X neben UNX als Hauptprodukt entstünden.^[477] Uran verhält sich demnach bei der Ammonolyse

deutlich anders, als zum Beispiel das ebenso vierwertige Titan. Ammoniakate von TiI_4 zersetzen sich bereits bei 200°C zu polymerem $(\text{Ti}(\text{NH})\text{I})_n$, welches bei 400°C in das Titan(III)-nitrid überführt wird.^[478]

Im Hinblick auf die Uranmononitridsynthese durch thermische Ammonolyse der Uranhalogenide zeigt sich also, dass dies zwar möglich ist, aber dass so keine niedrigere Temperatur gegenüber anderen Verfahren erreicht werden kann. Es entstehen zunächst immer höhere Nitride, die dann wieder bei hoher Temperatur zu UN reduziert werden müssen.^[117] Das Imidchlorid ließ sich jedoch mit Wasserstoff bei 800°C direkt in das Mononitrid, UN, überführen.^[477]

Eine Alternative zur thermischen Zersetzung von Ammoniakaten besteht in der basischen Ammonolyse. Hierzu existieren bisher nur wenige Arbeiten. *Bergstrom* berichtete ohne nähere Angaben über die Bildung grüner Lösungen durch die Reaktion von UBr_4 oder UBr_3 mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak. Die Farbe wurde auf Reduktion der Kaliumionen zurückgeführt, deren blaue Lösung durch Mischung mit der gelben Amidlösung grün erscheinen soll.^[479] Dies erscheint vor allem im Fall des Tetrabromids sehr unwahrscheinlich. Umfangreicher wurden die Reaktionen des Urantetrachlorids mit einigen Alkalimetallamiden von *Tschirne* und *Naumann* anhand von Elementaranalysen untersucht.^[480] Mit einer Lösung von Kaliumamid in Ammoniak reagierte das Ammoniakat von UCl_4 (mit KNH_2 und UCl_4 im Verhältnis 20:1) zu $\text{K}_4[\text{U}(\text{NH})_4]$. Bei einem Verhältnis von KNH_2 zu UCl_4 von 7:1 wurde $\text{K}_2[\text{U}(\text{NH})_3]$ als Reaktionsprodukt identifiziert. Beim Erwärmen von -28 auf $+25^\circ\text{C}$ setzte dieses ein Molekül Ammoniak frei. Aus beiden Produkten konnte mit Ammoniak kein Kaliumamid extrahiert werden. Das schwerlösliche Natriumamid hingegen führte in gemeinsamer Suspension mit UCl_4 (Verhältnis 4.7:1) zur Bildung des röntgenamorphen Diimids $\text{U}(\text{NH})_2$. Aus dem initialen Niederschlag konnte überschüssiges Natriumamid extrahiert werden. Das Produkt war im Unterschied zu den Kaliumsalzen nicht in kalter einmolarer, sondern nur in siedender fünfmo­larer Schwefelsäure löslich und nicht luftempfindlich. Die Autoren gingen davon aus, dass zunächst ein Urantetraamid, $\text{U}(\text{NH}_2)_4$, gebildet wird, welches im Bereich zwischen -40 und -28°C spontan zerfällt. Die Untersuchung des thermischen Abbaus des mit Natriumamid initial gebildeten Niederschlags wies darauf hin, dass $\text{U}(\text{NH})(\text{NH}_2)_2$ als Zwischenstufe auftritt. Bei 400°C bildete sich dann $\text{UN}_{1.65}$.^[480]

Die Reaktion von Urantetraiodid mit Natrium, Kalium oder Calcium in flüssigem Ammoniak soll hingegen direkt zu feinverteiltem UN führen.^[481] Die Reaktion wurde

als einfache und schnelle Synthesemethode für UN-Kernbrennstoff vorgeschlagen, die den Einsatz von Uranmetall umgehen und in geschlossenen Kreisläufen das Recycling von $^{15}\text{NH}_3$ ermöglichen, sowie das Mahlen des Produkts ersparen würde. Unter Druck könnte der Prozess bei Zimmertemperatur ablaufen. Allerdings enthielten die Präparate einen Gesamtgehalt an nicht genauer identifizierten Verunreinigungen von ca. 10%, darunter bis zu 3.5% Alkalimetallkationen, die auf Hydroxid-Verunreinigungen oder ausgefälltes Amid zurückgeführt wurden. Der Wasserstoffgehalt wurde nicht analysiert. Infrarotspektren wiesen keine signifikanten Banden auf, die auf Ammoniak, Amide oder Imide hindeuten. Die frisch gefällten Niederschläge waren röntgenamorph und erst nach dem Tempern bei 700°C im Vakuum zeigten sich Reflexe von UN.^[481]

Neben der Erarbeitung neuer Synthesemethoden für reine Uranhalogenide war es ein Ziel dieser Dissertation, die Ammoniakatbildung der Uranhalogenide in flüssigem Ammoniak strukturanalytisch zu untersuchen, um Informationen über tatsächlich vorliegende Spezies zu gewinnen. Genauere Kenntnis der Intermediate der Ammonolyse ist einerseits von akademischem Interesse und könnte zum Beispiel Anreize für die wässrige Chemie geben. Bisher postulierte Verbindungen, die mit mittlen Methoden analysiert wurden, könnten sich als Gemische mehrerer Verbindungen herausstellen, die nur zufällig die angegebene Zusammensetzung aufweisen. Andererseits könnte ein besseres Verständnis der Nitridsynthese helfen, Verunreinigungen zu vermeiden und tatsächlich eine Tieftemperatursynthese von reinem UN ermöglichen.

Vorarbeiten der Arbeitsgruppe *Kraus* befassten sich bereits mit der Ammonolyse des Uranhexafluorids und des -tetrafluorids in neutralem Ammoniak. UF_6 wird von Ammoniak unter Stickstoffentwicklung reduziert und $[\text{NH}_4]_3[\text{UF}_7(\text{NH}_3)]\cdot\text{NH}_3$ kristallisierte neben $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4]\cdot\text{NH}_3$. Letztere Verbindung kristallisierte auch bei längerer Lagerung von UF_4 in flüssigem Ammoniak bei -40°C . Die Reaktion von UCl_4 mit Lithiumamid bei -36°C brachte das erste strukturanalytisch untersuchte, *olations*-analoge Ammonolyseprodukt des Urans hervor. Nach mehrwöchiger Kristallisationszeit konnten Kristalle von $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_5\cdot 7.5\text{NH}_3$, einem Ammoniakat eines zweikernigen und dreifach amid-verbrückten Komplexes isoliert werden.^[403] Außerdem wurden bei der Reaktion von ZrF_4 mit Kalium in flüssigem Ammoniak Kristalle des Amidozirconats $\text{K}_2[\text{Zr}(\text{NH}_2)_6]$ erhalten.^[482] Diese Verbindung wurde zuvor als Produkt der Ammonolyse von Zirconiumbromid mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak vermutet.^[229] Auch ein Amidouranat(IV) sollte auf diesem Wege erhältlich sein, wenn die intermediär gebildeten Verbindungen amphoter sind. Eigene Vorarbei-

ten im Rahmen einer Master's Thesis zu Reaktionen von UCl_4 mit Alkalimetallamiden in flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur zeigten, dass bei Zusatz eines Äquivalents von LiNH_2 oder NaNH_2 grüne Kristalle wachsen, die allerdings beim Versuch der Kristallstrukturbestimmung zerstört wurden. Die Amide der schwereren Alkalimetalle bildeten grüne Pulver. Bei Zusatz von zehn Äquivalenten entstanden braune Niederschläge und mit Kalium-, Rubidium-, und Caesiumamid zudem gelbe Lösungen.^[351]

4.2 Kumulativer Teil

4.2.1 Facile syntheses of pure uranium halides: UCl_4 , UBr_4 and UI_4

Stefan S. Rudel, and Florian Kraus

Dalton Trans. **2017**, *46*, 5835–5842.

DOI: 10.1039/c7dt00726d, siehe Abschnitt 7.1

Ausgehend von UO_2 wurden die Uran(IV)-halogenide, UX_4 mit $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, durch Metathese mit den entsprechenden Aluminiumhalogeniden in einfachen Borosilikatglasampullen dargestellt und *in situ* durch chemischen Transport (vgl. Abschnitt 2.6) in Form von großen Kristallen in quantitativer Ausbeute erhalten. Dazu wird der Eduktmischung ein geringer Überschuss des Aluminiumhalogenids zugefügt, das dann als Transportmittel wirkt. Um einer Zersetzung des Urantetraiodids unter den Transportbedingungen entgegenzuwirken, wird in diesem Fall zusätzlich Iod zugegeben (vgl. Abschnitt 2.9.5).

Urandioxid ist durch Reduktion von Uranylsalzen leicht zugänglich, sodass das Verfahren sich auch zum Recycling aufgearbeiteter Uranabfälle im Labor eignet (vgl. 1.2 und Abschnitt 2.9.13). Die Methode stellt keinen besonderen Anspruch an die Reinheit des Uranoxids und auch ein Anteil höherer Uranoxide wird toleriert, führt jedoch zu einer Minderung der Ausbeute durch Bildung des schwerer flüchtigen Uranylchlorids, beziehungsweise durch Oxidation eines Teils des Bromids, oder des Iodids zu den entsprechenden Elementen. Da der Überschuss an Aluminiumhalogenid, der als Transportmittel dient, nur einige Milligramm beträgt, kann dies, ebenso wie Verunreinigungen des eingesetzten Aluminiumhalogenids, den *in-situ*-Transport verhindern. Um letzteres zu vermeiden, werden die Aluminiumhalogenide vor Verwendung sublimiert, beziehungsweise *in situ* erzeugt (vgl. 2.9.2).

Durch den Wegfall aufwendiger Apparaturen, und aufgrund der Reinigung durch chemische Transportreaktionen, die unter milden Bedingungen (350 bis 450 °C) in versiegelten Ampullen durchgeführt werden können, liefert die beschriebene Synthesemethode sehr reine Produkte, frei von oxidischen Verunreinigungen, wie durch Pulver-Röntgendiffraktometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalysen gezeigt wurde. Ansatzgrößen bis hin zu 8 g der Uranhalogenide wurden erfolgreich durchgeführt.

Beiträge der Autoren:

S. S. Rudel war verantwortlich für die Entwicklung der Synthesemethode, aufbauend auf Ergebnissen seiner Master's Thesis, sowie für die Durchführung der Experimente, die Charakterisierung der Produkte und das Verfassen des Manuskripts unter Betreuung durch F. Kraus.

4.2.2 Facile Syntheses of pure Uranium(III) Halides: UF_3 , UCl_3 , UBr_3 , and UI_3

Stefan S. Rudel, H. Lars Deubner, Benjamin Scheibe, Matthias Conrad, and Florian Kraus

Z. Anorg. Allg. Chem. **2018**, *644*, 323–329.

DOI: 10.1002/zaac.201700402, siehe Abschnitt 7.2

Auf Basis der reinen Uran(IV)-halogenide wurde eine Methode zur Darstellung der Uran(III)-halogenide in ebenso hoher Qualität durch Reduktion mit Silicium entwickelt. Silicium ist aufgrund seiner Rolle als Halbleiter günstig in höchster Reinheit erhältlich und bildet flüchtige Halogenide. Die Reduktion der Uran(IV)-halogenide erfolgt bei 400 bis 450 °C in Borosilikatglasampullen. Wie die Aluminiumhalogenide, scheinen auch die Siliciumhalogenide als Transportreagenzien für Uranhalogenide zu wirken (vgl. Abschnitt 2.6), sodass überschüssiges Uran(IV)-halogenid in einem angelegten Temperaturgefälle bereits weit unter dem Sublimationspunkt aus dem Produkt entfernt wird. Da dadurch anstelle einer reinen Festkörperreaktion eine Gas-Festkörperreaktion stattfindet, ist die vollständige Reaktion auch heterogener Gemenge aus großen UX_4 -Kristallen und Siliciumpulver möglich und resultiert in ebenso gut kristallisierten Produkten. Außerdem ermöglicht dies, Silicium, welches aus den Produkten nicht entfernt werden könnte, im Unterschuss einzusetzen, sodass dessen vollständige Reaktion garantiert ist. Die vergleichsweise niedrige Reaktionstemperatur verhindert Nebenreaktionen mit der Glasampulle und die Synthese in verschweißten Ampullen stellt den Ausschluss von Luft sicher.

Etwas anders verläuft die Reduktion von UF_4 mit Silicium. Hierfür sind 700 °C nötig und aufgrund der Reaktivität gegenüber Glas und vielen Metallen bei dieser Temperatur, müssen Stahllampullen als Gefäß dienen (vgl. Abschnitt 2.4.2). Außerdem tritt hier kein Transport ein, sodass die dadurch bedingten Vorteile entfallen.

Die Reinheit der Produkte wurde durch Pulver-Röntgendiffraktometrie und Infrarotspektroskopie geprüft, wobei nur im Fall von UF_3 eine geringfügige Verunreinigung mit UF_4 festgestellt werden kann. Die gute Kristallqualität der schwereren Uran(III)-halogenide ermöglichte erstmals die Strukturbestimmung von UI_3 anhand eines Einkristalls mit genaueren Strukturparametern. Zuvor war dies nur anhand von Pulverproben möglich. Die Kristallisation im PuBr_3 -Strukturtyp mit der Raumgruppe $Cmcm$ und den Gitterparametern $a = 4.3208(9)$, $b = 13.923(3)$, $c = 9.923(2) \text{ \AA}$, $V = 596.9(2) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$ bei 100 K wurde bestätigt. Anzumerken ist, dass wenige, sehr schwache Reflexe auftreten, die gegen Auslöschungsbedingungen für die c -Gleitspiegelebene verstoßen, deren Berücksichtigung jedoch nicht zur Verbesserung der Strukturverfeinerung beitrug.

Beiträge der Autoren:

S. S. Rudel entwickelte und erprobte die Synthesemethode, charakterisierte die Produkte und analysierte die Kristallstruktur von UI_3 unter Betreuung durch F. Kraus. H. L. Deubner optimierte die Synthesebedingungen für UCl_3 , UBr_3 und UI_3 im Rahmen seiner Diplomarbeit unter Betreuung durch S. S. Rudel. B. Scheibe entwickelte die Synthesemethode für UF_4 , welches für die Synthese von UF_3 verwendet wurde. M. Conrad trug zum kristallographischen Teil des Manuskripts bei und half bei der Bewertung kristallographischer Unstimmigkeiten. S. S. Rudel verfasste das Manuskript in Absprache mit den anderen Autoren.

4.2.3 A Revised Structure Model for the UCl_6 Structure Type, Novel Modifications of UCl_6 and UBr_5 , and a Comment on the Modifications of Protactinium Pentabromides

H. Lars Deubner, **Stefan S. Rudel**, Malte Sachs, Clemens Pietzonka, Antti J. Karttunen, Sergei I. Ivlev, Matthias Müller, Matthias Conrad, Ulrich Müller, and Florian Kraus

Chem. Eur. J. **2019**, *25*, 6402–6411.

DOI: 10.1002/chem.201900389, siehe Abschnitt 7.3

Die bekannte Methode zur Darstellung von UBr_5 aus den Elementen wurde so modifiziert, dass völliger Luftausschluss gewährleistet ist. Dazu wurden Uranspäne auf der Fritte eines abschmelzbaren kontinuierlichen Extraktors (vgl. Abschnitt 2.2.4.3) mit gereinigtem Brom (vgl. Abschnitt 2.9.4) bei 50°C zur Reaktion gebracht und das in Brom lösliche UBr_5 extrahiert. Die Abwesenheit von Uranylverbindungen wurde per Infrarotspektroskopie gezeigt. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm stimmte jedoch nicht mit bekannten Uranbromiden überein. Daher wurden Einkristalle durch Umkristallisieren eines Teils des Produkts in einem Filtrationsbombenrohr bei 75°C in Brom gezüchtet (vgl. Abschnitt 2.2.4.2) und einer Einkristallstrukturbestimmung unterzogen. Unter diesen Bedingungen entsteht eine bislang unbekannte Modifikation von Uranpentabromid. $\gamma\text{-UBr}_5$ kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$, Pearsonsymbol $aP36$, mit $a = 10.4021(6)$, $b = 11.1620(6)$ und $c = 12.2942(7)$ Å, $\alpha = 68.3340(10)^\circ$, $\beta = 69.6410(10)^\circ$ und $\gamma = 89.5290(10)^\circ$, sowie $V = 1231.84$ Å³ und $Z = 3$ (bezogen auf U_2Br_{10}), bei $T = 100$ K. Die Struktur kann vom α -Samarium-Strukturtyp abgeleitet werden, dessen Atompositionen von den Bromatomen besetzt werden. Die Uranatome liegen so in den Oktaederlücken, dass U_2Br_{10} -Dimere gebildet werden.

UCl_6 wurde durch Metathese aus UF_6 und BCl_3 bei -100°C dargestellt (vgl. Abschnitt 2.3.4 und 2.9.3) und anschließend im Vakuum bei 100°C sublimiert. Anhand der so gezüchteten Kristalle konnte die Strukturbeschreibung

der Zimmertemperatur-Modifikation korrigiert und die Struktur einer bis dahin unbekanntes Tieftemperaturphase, die zwischen 150 und 175 K auftritt und ebenfalls mit dem α -Samarium-Strukturtyp verwandt ist, erstmals bestimmt werden. *lt*-UCl₆ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$, Pearsonsymbol $mS42$, mit $a = 17.847(4)$, $b = 10.8347(18)$, $c = 6.2670(17)$ Å, $\beta = 96.68(2)^\circ$, $V = 1203.6(5)$ Å³ und $Z = 6$ bei 100 K.

Beiträge der Autoren:

S. S. Rudel entwickelte die Synthesemethode für UBr₅. Die experimentelle Erprobung dieser Synthese und der Darstellungsmethode für UCl₆ erfolgte durch M. Müller im Praktikum unter Anleitung durch S. S. Rudel, der auch die Kristallstrukturbestimmung und Strukturlösung von UBr₅ vornahm. H. L. Deubner bearbeitete die UCl₆ betreffenden Fragestellungen zur Kristallzucht und Strukturbestimmung, im Rahmen seiner Dissertation. M. Conrad und S. Ivlev unterstützten in kristallographischen Fragen. U. Müller bemerkte die Strukturbeziehung zum α -Sm-Strukturtyp bei UBr₅ und leitete die Verwandtschaft her. Messungen des Magnetismus von UBr₅ wurden von C. Pietzonka und M. Sachs durchgeführt und ausgewertet. A. J. Karttunen war für quantenchemische Rechnungen zuständig. H. L. Deubner und F. Kraus verfassten das Manuskript mit kleineren Beiträgen von S. S. Rudel in Absprache mit den anderen Autoren. F. Kraus leitete das Projekt.

4.2.4 [UCl₄(HCN)₄] – a hydrogen cyanide complex of uranium tetrachloride

S. S. Rudel, C. Pietzonka, M. Hoelzel and F. Kraus

Chem. Commun. **2018**, *54*, 1241–1244.

DOI: 10.1039/c7cc09401a, siehe Abschnitt 7.4

Versuche zur Darstellung von Urancyaniden aus UCl₄ in wasserfreiem Cyanwasserstoff führten zur Bildung eines türkisfarbenen Pulvers, das zwar nach einigen Tagen für röntgen-pulverdiffraktometrische Messungen hinreichend kristallisierte, jedoch auch langsam zur Polymerisation des Cyanwasserstoffs führte (vgl. Abschnitt 2.9.6), sodass die Gewinnung von Einkristallen nicht möglich war. Die Verbindung zersetzte sich außerdem zwischen 70 und 150 °C unter Argon oder bei Zimmertemperatur im Vakuum unter Rückbildung von UCl₄. Infrarotspektren und thermogravimetrische Messungen wiesen auf die Zusammensetzung [UCl₄(HCN)₄] hin. Durch Kombination von Pulver-Röntgen- und Neutronendiffraktometrie konnte die Struktur der Verbindung bestimmt werden (vgl. Abschnitt 3.1.3). In [UCl₄(HCN)₄] wird das Uranatom bisphenoidal von je vier HCN- und Chloridoliganden koordiniert. Die paramagnetische Verbindung kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I\bar{4}$ mit $a = 9.0137(2)$, $c = 7.4037(3)$ Å, $V = 601.53(2)$ Å³ und $Z = 2$ bei 295 K. [UCl₄(HCN)₄] ist der erste strukturell charakterisierte HCN-Komplex von Uran(IV).

Beiträge der Autoren:

Die Durchführung von Synthesen in wasserfreiem HCN wurde von S. S. Rudel initiiert und nötige Arbeitstechniken erarbeitet. Die Planung und Durchführung der Synthesen erfolgte durch S. S. Rudel unter Betreuung durch F. Kraus. C. Pietzonka war für die Messung und Auswertung der magnetischen Eigenschaften von [UCl₄(HCN)₄] verantwortlich. M. Hoelzel ist der Verantwortliche des SPODI-Pulver-

Neutronendiffraktometers an der Forschungsneutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) und führte die Messungen durch. S. S. Rudel verfasste das Manuskript in Absprache mit den anderen Autoren.

4.2.5 A 1D Coordination Polymer of UF₅ with HCN as a Ligand

Benjamin Scheibe, **Stefan S. Rudel**, Magnus R. Buchner, Antti J. Karttunen, and Florian Kraus

Chem. Eur. J. **2017**, *23*, 291–295.

DOI: 10.1002/chem.201605293, siehe Abschnitt 7.5

UF₅ wurde durch Photoreduktion von UF₆ in Gegenwart von CO in einem UV-Photoreaktor (vgl. Abschnitt 2.3.6) dargestellt. Da diese Verbindung unter anderem in Acetonitril löslich ist, wurde untersucht, wie sich UF₅ gegenüber wasserfreiem Cyanwasserstoff verhält. Im Gegensatz zum schwerlöslichen UCl₄, bildet UF₅ türkisfarbene Lösungen über olivgrünem Feststoff, die auch bei 0°C langsam polymerisieren. Aus diesen Lösungen kristallisierten innerhalb weniger Stunden große blaue stäbchenförmige Kristalle, die anhand einer Einkristall-Strukturbestimmung als [UF₅(HCN)₂] identifiziert wurden. Diese Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pca*2₁ mit $a = 23.047(1)$, $b = 8.521(1)$, $c = 14.369(1)$ Å, $V = 2821.7(3)$ Å³ und $Z = 4$ bei $T = 100$ K. Jedes Uranatom ist von zwei HCN- und sechs Fluoridoliganden koordiniert wobei zwei Fluoratome jeweils Brücken zu benachbarten Uranatomen ausbilden, sodass ein eindimensionales Koordinationspolymer entsteht. Die weitere Charakterisierung erfolgte durch Infrarot- und Ramanspektroskopie, womit gezeigt wurde, dass die Koordination der HCN-Moleküle tatsächlich über das Stickstoff- und nicht (in Form von HNC) über das Kohlenstoffatom erfolgt, was durch die Einkristallstrukturanalyse nicht zweifelsfrei unterschieden werden konnte. NMR-Spektren der Lösung weisen auf einen schnellen Austausch der HCN-Liganden hin.

Beiträge der Autoren:

B. Scheibe erprobte Verfahren zur Darstellung von UF_5 und führte die Lösungsversuche in HCN gemeinsam mit S. S. Rudel durch. Die Kristallstrukturbestimmung erfolgte durch S. S. Rudel. Weitere Analysen wurden von B. Scheibe unternommen, wobei M. R. Buchner für die Messung und Auswertung der NMR-Spektren verantwortlich war. Die Berechnung theoretischer Schwingungsspektren übernahm A. J. Karttunen. B. Scheibe verfasste das Manuskript in Absprache mit den anderen Autoren. F. Kraus wirkte als Projektleiter.

4.2.6 Nanosized Gadolinium and Uranium – Two Representatives of High-Reactivity Lanthanide and Actinide Metal Nanoparticles

Christian Schöttle, **Stefan Rudel**, Radian Popescu, Dagmar Gerthsen, Florian Kraus, and Claus Feldmann

ACS Omega **2017**, *2*, 9144–9149.

DOI: 10.1021/acsomega.7b01442, siehe Abschnitt 7.6

Durch Reduktion von UCl_4 oder GdCl_3 mit Lithiumnaphthalid in THF-Lösung entstehen kolloidale Suspensionen der entsprechenden Metallnanopartikel. Bei Zutritt von Luft werden diese Partikel schnell oxidiert. Durch Zentrifugation und Waschen mit THF und Toluol können die Partikel vom Lösungsmittel, Naphthalin und LiCl getrennt werden. Durch Resuspension mit Octylamin in Toluol entstehen langzeitstabile Suspensionen. Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahmen der frisch hergestellten Partikel zeigen gleichförmige, sphärische, nicht agglomerierte Partikel mit Durchmessern von 2.5 ± 0.7 pm (Gd) beziehungsweise 2.0 ± 0.5 nm (U). Mittels High-Resolution-TEM konnten die Gitterparameter der einkristallinen Partikel gemessen werden, die denen der Metalle entsprechen (Gd: $a = 3.62$, $c = 5.82$ Å; U: $a = 2.85$, $b = 5.87$ Å) Die Partikel beider Metalle sind extrem reaktiv, jedoch insbesondere die des Urans. Aufgrund anfänglicher Probleme, die Urannanopartikel ohne versehentliche Oxidation zu UO_2 in das Elektronenmikroskop zu transferieren, wurde eine Reihe von Experimenten zum Nachweis der metallischen Natur der Partikel unternommen. Diese reagieren mit Wasser, Säuren, Luft oder Brom heftig unter sofortiger Entzündung. Gegenüber Iod wurde eine ebenso heftige Reaktion durch leichtes Schütteln des Gemenges initiiert. Wird gelöstes Iod zu einer THF-Suspension der Partikel gegeben, bildet sich eine blaue Lösung, aus der tiefblaue Kristalle von $[\text{U}_3(\text{thf})_4]$ isoliert werden konnten. Versuche, die Partikel durch Tempern zu vergrößern scheiterten an deren Reaktivität und vermutlich

oberflächlich adsorbiertem THF, welches auch im Hochvakuum nicht entfernt werden konnte. Pulver-Röntgendiffraktogramme der Produkte zeigten immer Reflexmuster, die als Mischungen aus UC und UO₂ interpretiert wurden.

Beiträge der Autoren:

Diese Publikation entstand in Kooperation der Arbeitsgruppen Feldmann und Kraus. Die mit der vorliegenden Dissertation verbundenen Versuche zur Präparation von Uran-Nanopartikeln fanden an der Philipps-Universität Marburg statt. C. Schöttle präparierte die Uran-Nanopartikel nach der in der Arbeitsgruppe Feldmann entwickelten Methode gemeinsam mit S. S. Rudel. Die getrockneten Nanopartikel wurden von S. S. Rudel diversen Reaktionen und Analysen unterzogen um nachzuweisen, dass es sich um metallische Nanopartikel handelt. Weitere Analytik, ebenso wie alle Arbeiten zu Gadoliniumpartikeln wurden durch C. Schöttle unternommen. R. Popescu und D. Gerthsen waren für elektronenmikroskopische Aufnahmen verantwortlich. C. Schöttle verfasste das Manuskript zu dem F. Kraus und S. S. Rudel die Uran-Nanopartikel betreffende Teile beitrugen.

4.2.7 Recent advances in the chemistry of uranium halides in anhydrous ammonia

Stefan S. Rudel, Sebastian A. Baer, Patrick Woidy, Thomas G. Müller, H.-Lars Deubner, Benjamin Scheibe and Florian Kraus

Z. Kristallogr. - Cryst. Mater. **2018**, *233*, 817–844.

DOI: 10.1515/zkri-2018-2066, siehe Abschnitt 7.7

Mit Hilfe der unter 4.2.1 bis 4.2.3 publizierten Synthesen für Uranhalogenide sind alle binären Uranhalogenide und Uranylhalogenide ausgehend von nur zwei uranhaltigen Edukten, Uranylнитrat beziehungsweise Uranmetall oder alternativ Uranhexafluorid, zugänglich. Neben den Kristallstrukturen von UI_3 , UBr_5 und UCl_6 konnte auch die Struktur von UBr_4 wesentlich präziser bestimmt werden. Dieser Artikel berichtet umfassend über neuere Ergebnisse aus dem Bereich der Chemie der Uranhalogenide, sowie einiger Thoriumverbindungen in flüssigem Ammoniak.

Durch thermische Zersetzung von Uranylнитrat wird UO_3 gebildet, welches das Tor zu den Uranylhalogeniden öffnet. Durch Reaktion mit dem entsprechenden wasserfreien Halogenwasserstoff wird UO_2F_2 beziehungsweise UO_2Cl_2 erhalten. Die Reaktion dieser Verbindungen mit Ammoniak brachte die Amminkomplexe $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]$ und $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ hervor, deren thermische Zersetzung in der Folge untersucht wurde. Durch Zusatz von Fluoridionen konnten die Fluoridionenakzeptoreigenschaften des Uranylkations gezeigt werden. In Gegenwart von Feuchtigkeit konnten Hydrolyseprodukte charakterisiert werden. Im Gegensatz zum Verhalten in wässriger Lösung disproportionieren UO_2^+ -Kationen offenbar in flüssigem Ammoniak nicht, sondern können durch Komproportionierungsreaktion oder durch Oxidation von Uran(IV) in Gegenwart von Feuchtigkeit erhalten werden.

Alle binären Uranhalogenide wurden mit flüssigem Ammoniak umgesetzt. Die Trihalogenide bilden dabei Nonaamminkomplexe, mit Ausnahme des Urantrifluorids, welches bis zu einer Temperatur von $+40^\circ\text{C}$ keine Anzeichen einer Reaktion mit Am-

moniak zeigte. Dagegen bilden Urantetrabromid und -iodid Dekaamminkomplexe, während bei Urantetrachlorid ein Chloridion als Ligand verbleibt und durch acht Aminliganden zu $[\text{UCl}(\text{NH}_3)_8]^{3+}$ ergänzt wird. Gemäß dem nach dem HSAB-Konzept zu erwartenden Trend behält UF_4 vier Fluoridionen als Liganden und bildet den Komplex $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4]$, der entweder monomer als Ammoniakat oder frei von Kristallammoniak als Tetramer vorliegt. UI_3 und UI_4 sind die einzigen gut in Ammoniak löslichen Uranhalogenide und erlauben daher kontrolliertere Reaktionen und zum Beispiel die Möglichkeit zur Filtration von Fällungsprodukten.

Bereits in neutralem Ammoniak tritt Ammonolyse ein und der deprotonierte Komplex $[\text{U}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ konnte isoliert werden. Durch gezielten Zusatz von Alkalimetallamiden schreitet die Deprotonierung voran, wobei bei geringen Amidkonzentrationen $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]^{5+}$, ein dreifach amidverbrückter zweikerniger Urankomplex, die vorherrschende Spezies ist, die sowohl als Chlorid, Bromid und Iodid und je nach Reaktionstemperatur in Form verschiedener Ammoniakate isoliert wurde. Ein stärker basisches Milieu führt zur Oligomerisierung und schließlich zur Fällung eines braunen Pulvers, das wahrscheinlich ein Amidnitrid des Urans ist und durch thermische Behandlung zu UN reagiert. Bemerkenswert ist, dass UI_3 in Ammoniak offenbar als starkes Reduktionsmittel wirkt und Rubidiumamid zu einer blauen Lösung von Rubidium reduziert. Auf diesem Weg ist also kein Uranmononitrid direkt zugänglich.

Uranhalogenide wurden außerdem mit Pseudohalogeniden in Ammoniak zur Reaktion gebracht, um Uran-pseudohalogenide darzustellen. Durch Reaktion von Kaliumcyanid mit den Amminkomplexen der Urantetrahalogenide konnten $[\text{U}(\text{CN})(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot \text{NH}_3$, das kationische Koordinationspolymer $\{\infty^1[(\text{NH}_3)_5\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_5(\text{CN})]^{4+}\}$, und der Tricyanidokomplex $[\text{U}(\text{CN})_3(\text{NH}_3)_6]^+$ kristallisiert werden. Silberazid oxidierte Urantetrachlorid zu einem gemischtvalenten dreikernigen Azidokomplex.

Durch Hydrolyse der Amminkomplexe der Urantetrahalogenide wurden mehrere oxidverbrückte zweikernige Komplexe erhalten und unter mutmaßlich oxidierenden Bedingungen kristallisierte die Uranyl(V)-Verbindung $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{I} \cdot \text{NH}_3$. Hingegen zeigten sich Lösungen von vierwertigem Uran in Ammoniak inert gegenüber trockenem Sauerstoff. Ozon führte jedoch zu einer Vielzahl verschiedener Verbindungen, die nicht identifiziert werden konnten. Es oxidiert allerdings auch Ammoniak selbst zu Wasser und Ammoniumnitrat.

Uranhexafluorid bietet Zugang zu allen Uranfluoriden und durch Metathese mit den entsprechenden Borhalogeniden auch zu allen bekannten höherwertigen Uranhalogeniden. Die Reaktion von UCl_6 mit Ammoniak führte zu gelben Nadeln einer unbekannt-ten Verbindung und zu Kristallen des Reduktionsprodukts $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 1.5\text{NH}_3$, das offenbar durch eine Verunreinigung mit Fluoridionen gebildet wurde. In Abwesenheit von stabilisierenden Oxidoliganden ist Uran(V) in flüssigem Ammoniak nicht stabil und wird reduziert. UF_5 bildete mikrokristallines „ $(\text{NH}_4)_7\text{U}_6\text{F}_{31}$ “, während UCl_5 und UBr_5 zunächst disproportionieren (siehe folgende Publikation 4.2.8). UF_6 selbst wird reduziert und bildet $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4]$ neben $(\text{NH}_4)_2(\text{N}_2\text{H}_7)[\text{UF}_7(\text{NH}_3)]$. Ein Versuch letztere Verbindung direkt aus UF_4 darzustellen führte zur Kristallisation von $(\text{NH}_4)_4\text{UF}_8$.

Analog zu den Urantetrahalogeniden konnten auch die Thoriumtetrahalogenide durch Metathese und chemischen Transport dargestellt werden. Als weiteres wasser-freies Edukt für die Thoriumchemie wurde $\text{Cs}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ etabliert. Wie das Uranyl-kation ist auch Thorium als Fluoridionenakzeptor in flüssigem Ammoniak geeignet, was durch Kristallisation von $[\text{Th}_{10}(\mu\text{-F})_{16}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})(\text{NH}_3)_{32}](\text{NO}_3)_8 \cdot 19\text{NH}_3$ gezeigt wurde.

Beiträge der Autoren:

Dieser Artikel wurde federführend von S. S. Rudel in Zusammenarbeit mit F. Kraus verfasst. Abgesehen von den im Folgenden aufgeführten Punkten basiert der Artikel auf Ergebnissen der Arbeit von S. S. Rudel.

Aus der Dissertation von P. Woidy entstammt der Isopropanolatokomplex des Urans, und die meisten der beschriebenen Uranylverbindungen (Abschnitt *Investigations on uranyl compounds* und Teile von *Other uranyl compounds*), sowie die Ergebnisse zu komplexen Thoriumnitraten und Thoriumfluoriden in Ammoniak. Auf die Dissertation von S. A. Baer gehen die Untersuchungen der Reaktionen von UF_6 und UF_4 mit Ammoniak und der Reaktionen des teilweise hydrolysierten Uranpentabromids zurück, sowie die Isolation des ersten Beispiels eines zweifach amidverbrückten Uran(IV)-Komplexes. T. Müller untersuchte die Reaktion von Silberazid mit Uranhalogeniden. B. Scheibe entwickelte die Methode zur Synthese von UF_4 . H. L. Deubner trug zur Synthese der Urantrihalogenide bei und übertrug die Metathese/Transport-Reaktion auf Thoriumtetrahalogenide.

4.2.8 On the Quest to Complexes of $\text{N}\equiv\text{U}\equiv\text{N}$, the Nitrogen Analogue of the Uranyl Cation

Stefan S. Rudel, Antti J. Karttunen, Matthias Müller, Florian Kraus

2019, submitted.

siehe Abschnitt 7.8

Durch Disproportionierung von Uran(V)-halogeniden in flüssigem Ammoniak wurden zwei Komplexe erhalten, die von molekularem Urandinitrid, UN_2 , abgeleitet werden können. Das Uranatom wird darin zusätzlich zu den beiden axialen Nitridoliganden von fünf Amminliganden (beziehungsweise drei Amminliganden und zwei Chloridoliganden) in Form einer pentagonalen Bipyramide koordiniert, was dem typischen Koordinationspolyeder von Uranylkationen entspricht. Die zentrale Einheit, $[\text{UN}_2(\text{L}_5)]$ (mit $\text{L} = \text{NH}_3, \text{Cl}$), stellt also ein isoelektronisches Stickstoffanalogon zum Uranylkation dar und ist der erste Nachweis eines molekularen Dinitrids des sechswertigen Urans außerhalb einer Argonmatrix. Dieser Komplex wird durch die Koordination zweier $[\text{U}(\text{NH}_3)_8]^{4+}$ -Kationen an die Nitridoliganden stabilisiert, sodass ein gemischtvalenter dreikerniger Komplex entsteht. Die Komplexe kristallisierten als thermisch instabile Ammoniakate der entsprechenden Halogenide, $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\mu\text{-N})(\text{NH}_3)_5\text{U}(\mu\text{-N})\text{U}(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_8\cdot 26\text{NH}_3$ und $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\mu\text{-N})\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_3\text{U}(\mu\text{-N})\text{U}(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_8\cdot 26\text{NH}_3$. Von beiden Verbindungen wurde die Kristallstruktur an Einkristallen bestimmt und mit Hilfe der Ramanspektroskopie und quantenchemischen Rechnungen die Dreibindigkeit der Uran–Nitrid-Bindung nachgewiesen. Chemische Analysen, Infrarotspektren und Pulver-Röntgendiffraktometrie der Zersetzungsprodukte bei Zimmertemperatur zeigten die Abwesenheit von Sauerstoffverbindungen. Auch bei tiefer Temperatur zersetzen sich beide Verbindungen langsam. Als finales Zersetzungsprodukt des Bromids wurde der vierwertige Dekaamminkomplex $[\text{U}(\text{NH}_3)_{10}]\text{Br}_4\cdot 9\text{NH}_3$ identifiziert.

Beiträge der Autoren:

M. Müller synthetisierte UBr_5 und UCl_5 gemeinsam mit S. S. Rudel im Rahmen eines Forschungspraktikums und setzte diese Verbindungen mit Ammoniak um. S. S. Rudel führte die Kristallstrukturbestimmung und alle weiteren Analysen und Experimente durch und interpretierte diese. A. J. Karttunen war für quantenchemische Rechnungen und den zugehörigen Teil des Manuskripts zuständig. S. S. Rudel verfasste das Manuskript in Zusammenarbeit mit den anderen Autoren und unter Berücksichtigung einiger Beiträge von M. Müller. F. Kraus leitete das Projekt.

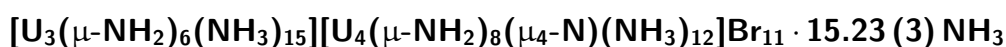
4.3 Nicht publizierte Ergebnisse zu Urannitriden

Nachdem in mäßig basischem Ammoniak (Uranhalogenid:Alkalimetallamid im Verhältnis 1:1) regelmäßig der zweikernige, über drei Amidionen verbrückte Amminkomplex $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]^{5+}$ isoliert wurde und in stärker basischen Lösungen mit vier Äquivalenten und darüber, nicht kristalline, schwerlösliche Niederschläge entstanden, wurden einige Experimente im Bereich zwischen diesen Grenzen durchgeführt. Darüberhinaus wurde versucht, die löslichen Uraniodide zu nutzen, um der Natur des schwerlöslichen Niederschlags auf den Grund zu gehen, indem Reaktionen mit dem am besten löslichen Amid, RbNH_2 , durchgeführt wurden. Dadurch war es möglich, Reaktionen kontrolliert in Lösung durchzuführen und Produkte zu filtrieren und zu waschen. Auf die daraus hervorgegangenen Ergebnisse wurde im Artikel 4.2.7 nicht eingegangen, weshalb diese im Folgenden beschrieben werden.

4.3.1 Experimentaltteil

Es sei angemerkt, dass die beschriebenen Gemenge nicht durch gemeinsames Verreiben vermischt werden sollten, da diese sich durch die dabei eingetragene Energie entzünden können. Ein Gemenge von CsNH_2 und UCl_4 verbrannte im Handschuhkasten ähnlich wie unverdämmtes Schwarzpulver. Die folgenden Synthesebeschreibungen sind keinesfalls als Vorschriften zur Reindarstellung der beschriebenen Verbindungen zu sehen, sondern als Bericht, unter welchen Umständen einzelne Kristalle der diskutierten Verbindungen in der Regel in Gesellschaft vieler anderer, oft nicht identifizierter Verbindungen kristallisierten.

4.3.1.1 Synthese von



50.4 mg (0.09 mmol, 1 Äq.) UBr_4 und 14.9 mg (0.271 mmol, 3 Äq.) KNH_2 wurden in ein Bombenrohr eingewogen und gemeinsam mit etwa 0.3 mL Ammoniak eingeschweißt. Nach zwei Tagen war brauner Niederschlag ausgefallen und die Ampullenwand mit feinen orangefarbenen Kristallen bedeckt. Nach einem Monat lagen neben graubraunem Pulver sehr kleine orangefarbige Kristalle, dunkelrote und grüne Kristalle sowie einige etwas größere braune Kristalle vor, die nach zwei weiteren Monaten Lagerzeit auch das Einfrieren und Öffnen des Bombenrohrs überstanden. Ein orangebrauner Kristall der Verbindung $[\text{U}_3(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{15}][\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{Br}_{11} \cdot 13.23(3)\text{NH}_3$

mit etwa $0.5 \times 0.3 \times 0.2$ mm Größe wurde zur Einkristallstrukturanalyse auf dem *Stoe* IPDS 2T Diffraktometer herangezogen. Die übrigen Kristalle wurden gemeinsam mit verbliebenem Ammoniak im Ampullenknacker bei -36°C für einen Monat gelagert. Auch danach konnten mehrere Kristalle der Verbindung durch kurze Messungen zur Zellbestimmung identifiziert werden. Die Strukturlösung erfolgte mit Hilfe Direkter Methoden (ShelXS-2013/2). Verfeinert wurde gegen F^2 (ShelXL-2018/3). Details zur Strukturlösung und Verfeinerung, sowie eine Liste der Atomkoordinaten sind in den Tabellen 8.3 und 8.4 aufgeführt.

4.3.1.2 Synthese von $[\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{I}_5 \cdot 6 \text{NH}_3$

347.42 mg (0.466 mmol, 1 Äq.) UI_4 und 141.85 mg (1.398 mmol, 3 Äq.) RbNH_2 wurden in je einen Schenkel eines H-Rohres gegeben. NH_3 wurde unter Kühlung mit Trockeneis etwa 1.5 cm hoch einkondensiert, wodurch sich beide Substanzen vollständig lösten und eine grüne Lösung von UI_4 und eine farblose Lösung von RbNH_2 bildeten. Bei Störung der UI_4 -Lösung, zum Beispiel durch Bewegen des H-Rohres, fielen rosafarbene Kristalle aus, die nahezu das gesamte Ammoniakvolumen ausfüllten und die sich beim Erwärmen auf -40°C wieder lösten. Dabei handelt es sich um $[\text{U}(\text{NH}_3)_{10}]\text{I}_4 \cdot 17\text{NH}_3$. Die Lösungen wurden vereinigt, indem die RbNH_2 -Lösung zu UI_4 gegossen und zwei mal nachgewaschen wurde, was sofort zur Fällung eines braunen Niederschlags führte, der sich absetzte und dann von einer dunkelgrünen Lösung überlagert war. Nach zwei Tagen bei -36°C hatte sich die Farbe der Lösung zu tief gelbbraun gewandelt. Die Lösung wurde filtriert, wobei hellbraune Flocken ausfielen, was möglicherweise durch Reste von RbNH_2 in den Poren der Fritte verursacht wurde. Die Lösung wurde daher noch einmal in die andere Richtung filtriert, wobei sich die Flocken in der Fritte festsetzten, sodass nach erneuter Filtration eine Lösung, frei von Feststoff, vorlag. Im Temperaturgefälle der Kühltruhe (vgl. Abschnitt 2.2.2) wurde die Lösung dann über drei Monate bis fast zur Trockene eingengt. Im Rückstand, einer Art erstarrtem Öl, waren große Kristalle von RbI eingebettet, sowie sehr kleine orangebraune monoklin-prismatische Kristalle. Eine Einkristallstrukturanalyse eines solchen Kristalls mit dem *Stoe* IPDS 2T-Diffraktometer ermöglichte nur die Bestimmung der Schweratompositionen, die auf ein Iodid des Kations $[\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]^{5+}$ hinwiesen. Nach weiteren dreieinhalb Jahren Lagerzeit wurde ein Bruchstück eines Kristalls (ca. $0.05 \times 0.03 \times 0.02$ mm) auf dem empfindlicheren *Stoe* StadiVari-Diffraktometer gemessen, womit die Struktur der Verbindung

$[\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{I}_5 \cdot 6\text{NH}_3$ aufgeklärt werden konnte. Die Absorptionskorrektur erfolgte mittels Multiscanverfahren (Laue Analyzer). Die Strukturlösung erfolgte mit Dualraummethoden (ShelXT-2018/2). Verfeinert wurde gegen F^2 (ShelXL-2018/3). Ebenfalls vorhandene, kleine grüne Kristalle zeigten kein Beugungsmuster. Details zur Strukturlösung und -verfeinerung, sowie eine Liste der Atomkoordinaten sind in den Tabellen 8.5 und 8.6 aufgeführt.

4.3.1.3 Synthese von $[\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{Cl}_5 \cdot x\text{NH}_3$

50 mg (0.132 mmol, 1 Äq.) UCl_4 und 9.1 mg (0.396 mmol, 3 Äq.) LiNH_2 wurden einzeln fein zerrieben und gemeinsam mit etwa 0.5 mL Ammoniak in ein Bombenrohr eingeschweißt. Nach einem Tag war der feste Bodensatz mit grünen Nadeln übersät. Nach fünf Monaten waren farblose Nadelbüschel, grünlicher und brauner Niederschlag und orangerote Stäbchen entstanden. Nach dem Öffnen des Bombenrohrs war hauptsächlich brauner bis orangebrauner Schlamm verblieben, in den dunkelbraune unförmige Kristalle eingebettet waren. Vermutlich wurden die orangeroten Stäbchen beim Einkühlen zerstört. Ein Stück eines solchen zerbrochenen Kristalls von $0.22 \times 0.17 \times 0.15$ mm wurde dennoch einer Kristallstrukturanalyse auf dem IPDS 2T-Diffraktometer unterzogen. Die Strukturlösung erfolgte mit Dualraummethoden (ShelXT-2018/2). Verfeinert wurde gegen F^2 (ShelXL-2018/3). Details zur Strukturlösung und Verfeinerung, sowie eine Liste der Atomkoordinaten sind in den Tabellen 8.7 und 8.8 aufgeführt.

4.3.1.4 Synthese von $[\text{U}_6(\mu\text{-NH}_2)_{12}(\mu_4\text{-N})_2(\text{NH}_3)_{18}]\text{I}_6 \cdot x\text{NH}_3$

150 mg (0.2 mmol, 1 Äq.) UI_4 und 9.1 mg (0.60 mmol, 3 Äq.) NaNH_2 wurden in je einem Schenkel eines H-Rohres vorgelegt und je etwa 2 cm hoch Ammoniak aufkondensiert. NaNH_2 löste sich zum großen Teil nicht. Die NaNH_2 -Lösung wurde zum Uraniodid gegossen, woraufhin keine Ausfällung auftrat. Ammoniak wurde insgesamt sieben mal auf das verbleibende Amid kondensiert, um dieses zu überführen, wobei beim zweiten Mal bereits eine Trübung der Iodidlösung eintrat, die sich wieder auflöste und erst bei der fünften Portion in Form von braungrünen Flocken beständig war. Die Lösung war nun olivgrün. Am Ende lag eine gelbbraune Lösung vor, wie bei der Reaktion mit Rubidiumamid. Diese wurde abfiltriert, wobei ebenfalls eine Nachfällung im Filtrat auftrat. Die Lösung wurde dann direkt eingeeengt, wobei weitere graubraune Flocken ausfielen. Nach drei Monaten Kristallisationszeit bei -36°C waren kleine ro-

te Kristalle, eingeschlossen in braunem Niederschlag, gewachsen, die jedoch zu klein für eine Strukturbestimmung waren. Die Elementarzelle stimmte mit der überein, die nach einem weiteren Jahr Kristallisationszeit an anderen Exemplaren bestimmt werden konnte. Auch nach dieser Zeit waren die Kristalle jedoch so klein, dass eine Messung auf dem IPDS-Diffraktometer zwar begonnen, aber aufgrund sehr langer nötiger Messzeit bei ungenügender Qualität des Beugungsbildes abgebrochen werden musste. Die Strukturlösung erfolgte mit Dualraummethoden (ShelXT-2018/2). Verfeinert wurde gegen F^2 (ShelXL-2018/3). Details zur Strukturlösung und Verfeinerung, sowie eine Liste der Atomkoordinaten sind in den Tabellen 8.9 und 8.10 aufgeführt.

4.3.1.5 Reaktion von UI_4 mit 4 Äquivalenten $RbNH_2$ im H-Rohr

150 mg (0.20 mmol, 1 Äq.) UI_4 und 81.2 mg (0.8 mmol, 4 Äq.) $RbNH_2$ wurden gemeinsam mit teflummantelten Rührfischen in je einen Schenkel eines H-Rohres gegeben. Beide Schenkel wurden etwa 1.5 cm hoch mit Ammoniak befüllt und die erhaltene Rubidiumamidlösung zur Urantetraiodidlösung filtriert. Es bildete sich ein ockerfarbener Niederschlag und darüber eine leicht grün gefärbte Lösung. Nach einigen Tagen war der Niederschlag dunkelbraun. Nach drei Monaten wurden Kristalle gesucht. Die vermeintlich entstandenen braunen Kristalle stellten sich als Aggregate aus mikrokristallinem Pulver heraus. Ein auf dem Einkristalldiffraktometer unter Kühlung gemessenes Pulverdiffraktogramm der Aggregate zeigte, dass als einziger kristalliner Bestandteil $NH_4I \cdot NH_3$ vorlag.

4.3.1.6 Reaktion von UI_4 mit 5 Äquivalenten $RbNH_2$ im H-Rohr

1498.9 mg (2.01 mmol, 1 Äq.) UI_4 und 1020.0 mg (10.05 mmol, 5 Äq.) $RbNH_2$ wurden gemeinsam mit teflummantelten Rührfischen in je einen Schenkel eines H-Rohres gegeben. Beide Schenkel wurden etwa 1.5 cm hoch mit Ammoniak befüllt und die erhaltene Rubidiumamidlösung zur Urantetraiodidlösung filtriert. Während der Zugabe trat zuerst ein grüner flockiger Niederschlag unter einer bläulichen Lösung auf. Die Farbe schlug dann in Richtung Ocker um, bis am Ende ein ockerfarbener Schlamm vorlag. Das Ammoniak begann durch die exotherme Reaktion zu sieden. Beim anschließenden Einengen der Suspension änderte sich die Farbe über Milkschokoladenbraun hin zu Zartbitter. Nach einem Tag bei -36°C schien der vorher fein suspendierte Niederschlag gealtert zu sein und hatte sich abgesetzt. Die klare überstehende Lösung war farblos. Der Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und im Hand-

schuhkasten in einen Extraktor umgefüllt, worin er fünf mal extrahiert wurde, um lösliche Nebenprodukte auszuwaschen. 588.3 mg (großer Verlust durch einen Siedeverzug beim Eindampfen der Lösung) des getrockneten dunkelbraunen Pulvers wurden im Handschuhkasten entnommen. Es wurde ein Infrarotspektrum und ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen. Bei Luftkontakt detonierten auch kleine Körnchen des Pulvers mit scharfem Knall. Das braune Pulver war Röntgenamorph, der Rückstand des Filtrats bestand aus RbI. Das Infrarotspektrum wies keine charakteristischen Banden auf, jedoch starke strukturlose Absorption bei niedrigen Wellenzahlen unterhalb von etwa 800 cm^{-1} .

Von dem braunen Pulver wurde ein Pressling angefertigt, der im Anschluss in einer Kieselglasampulle unter Vakuum getempert wurde. Bis 500°C blieb der Pressling intakt. Dann wurde der Feststoff dunkler und der Pressling bekam Risse. Ein farbloser Krümel war zu sehen und ein brauner Schleier legte sich auf die Glaswand. Bei 700°C veränderte sich der Pressling kaum, die Oberfläche schien jedoch stärker zu glänzen. Der zuvor farblose Krümel wurde rot. Ein nach dem Erkalten aufgenommenes Pulver-Röntgendiffraktogramm zeigte das Reflexmuster eines Gemenges aus Urandioxid und den höheren Urannitriden, UN_2 oder U_2N_3 , die identische Diffraktogramme aufweisen.

Ein weiterer Pressling wurde bis 1000°C aufgeheizt. Der Unterschied zum vorigen Versuch bestand nur in einem deutlich größeren Gehalt an UO_2 im Produkt. Ein eigenartiger Effekt trat jedoch ein: Die Ampulle war nach der Reaktion völlig matt und auf der Innenseite mit feinsten Rissen und Abplatzungen überzogen, allerdings nicht undicht geworden (siehe Abbildung 4.1).

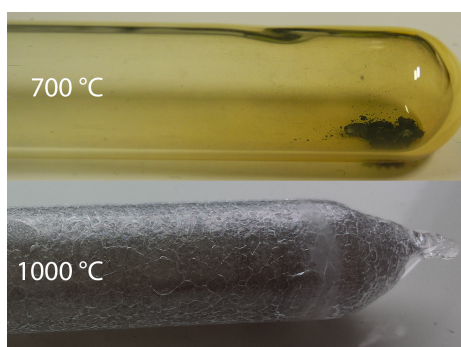


Abbildung 4.1. Kieselglasampulle nach dem Tempern des unlöslichen Produktes der Reaktion von UI_4 mit fünf Äquivalenten RbNH_2 in flüssigem Ammoniak, bei 700°C (oben) und 1000°C (unten)

Die Überreste der Presslinge reagierten nicht mehr mit Luft und waren in Wasser unlöslich, lösten sich jedoch in Salpetersäure, wobei etwas Iod freigesetzt wurde.

4.3.1.7 Extraktion des Produkts aus Reaktion 4.3.1.6 bei Zimmertemperatur

374 mg des braunen Pulvers wurden in einen Abschmelzextraktor umgefüllt und über eine Woche bei Zimmertemperatur mit Ammoniak extrahiert. Auf der Fritte blieben etwa 350 mg eines feinen braunen Pulvers zurück, welches röntgenamorph war und ein unverändertes Infrarotspektrum aufwies. Der schmutzig weiße Rückstand des Extraktes erzeugte ein Röntgendiffraktogramm mit zahlreichen Reflexen, die nicht zugeordnet werden konnten. Das braune Pulver wurde in eine Platinampulle eingeschweißt, um die Reaktion mit Kieselglas beim Tempern zu vermeiden. Stattdessen reagierte die Verbindung bei 1100 °C mit der Platinampulle und brachte diese zum Platzen. Die Kieselglasampulle war danach wieder auf der Innenseite stark angegriffen und zersprang beim Abkühlen. Das Platin war zu einer roten Substanz reagiert, die nicht weiter analysiert wurde.

4.3.1.8 Reaktion von UI_3 mit einem Äquivalent RbNH_2

30.2 mg (0.049 mmol, 1 Äq.) UI_3 und 4.8 mg (0.047 mmol, 1 Äq.) RbNH_2 wurden in einem Schlenkrohr mit etwa 5 mL Ammoniak versetzt. Nachdem die entstehende braungrüne Suspension zwei Monate bei -36°C gelagert wurde, wurden Kristalle von $[\text{U}(\text{NH}_3)_9]\text{I}_3 \cdot 13\text{NH}_3$ (vgl. Abschnitt 4.2.7) neben einer kleinen Menge eines braunen Pulvers isoliert.

4.3.1.9 Reaktion von UI_3 mit 3 Äquivalenten RbNH_2

30.8 mg (0.050 mmol, 1 Äq.) UI_3 und 14.6 mg (0.144 mmol, 3 Äq.) RbNH_2 wurden in einem Schlenkrohr mit etwa 5 mL Ammoniak versetzt. Dabei fiel ein feines braunes Pulver aus. Nach einigen Tagen wurde von dem bis dahin nicht kristallisierten Niederschlag ein Pulver-Röntgendiffraktogramm unter Kühlung auf dem IPDS 2T-Diffraktometer aufgenommen. Darin konnten Reflexe von $\text{NH}_4\text{I} \cdot \text{NH}_3$ zugeordnet werden, während ein Pulver-Röntgendiffraktogramm des Rückstandes bei Zimmertemperatur nur Reflexe von RbI zeigte.

4.3.1.10 Reaktion von UI_3 mit 5 Äquivalenten RbNH_2

31.1 mg (0.050 mmol, 1 Äq.) UI_3 und 27.8 mg (0.274 mmol, 5 Äq.) RbNH_2 wurden in einem Schlenkrohr mit etwa 5 mL Ammoniak versetzt. Zuerst wurde die Mischung

wieder braun, doch dann entstand eine blaue Lösung wie von elementarem Rubidium in Ammoniak, die sich unter Gasentwicklung unter Bildung eines braunen Festkörpers entfärbte. Nach drei Monaten Lagerung bei -36°C wurden im Bodensatz Kristalle gesucht. Es lag ein hellbraunes Pulver sowie dunkelbraune Pulveraggregate vor. Ein Pulver-Röntgendiffraktogramm, das unter Kühlung auf dem IPDS 2T-Diffraktometer aufgenommen wurde, zeigte ein Beugungsbild, das dem von K_2PtCl_6 ähnelt. Im Diffraktogramm des Rückstandes bei Zimmertemperatur lagen zusätzlich Reflexe von RbI vor.

4.3.1.11 Reaktion von UI_3 mit 6 Äquivalenten RbNH_2

400.0 mg (0.647 mmol, 1 Äq.) UI_3 und 411.8 mg (4.06 mmol, 6 Äq.) RbNH_2 wurden gemeinsam mit glasummantelten Rührfischen in je einen Schenkel eines H-Rohres gegeben. Beide Schenkel wurden etwa 1.5 cm hoch mit Ammoniak befüllt, wobei das schwarze UI_3 unter drastischer Volumenzunahme reagierte und im Leuchtstofflampenlicht orangebraun bis rosa, unter Tageslicht allerdings grün erschien (Alexandriteffekt). Beim Überführen der Rubidiumamidlösung wurde die vereinigte Lösung schlagartig blau, wie eine Lösung von Rubidium in Ammoniak (Abbildung 4.2). Kurz darauf setzte eine starke Gasentwicklung ein, die über eine Stunde lang anhielt. Dabei fiel grauer Feststoff aus (Abbildung 4.2). Aufgrund der im Vergleich zu UI_4 schlechteren Löslichkeit des UI_3 verblieb während der Reaktion ständig ein grüner Bodensatz, der langsam von oben nach unten abreagierte. Direkt über dem grünen Anteil lag braunes Pulver, welches von ausfallendem grauen Pulver überdeckt war (Abbildung 4.2). Eine

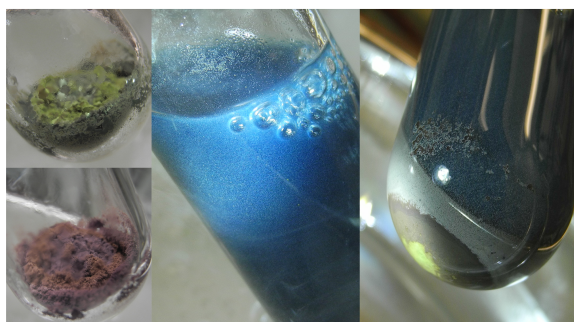


Abbildung 4.2. Fotos der Reaktion von UI_3 mit drei Äquivalenten RbNH_2 in flüssigem Ammoniak. Von links nach rechts: Durch Ammoniak aufquellendes UI_3 unter Leuchtstofflampenlicht (unten), beziehungsweise Tageslicht (oben); Farbe der Lösung nach dem Vereinigen und aufsteigende Gasblasen; Überschichtung des unreaktierten Amminkomplexes mit braunem Ammonolyseprodukt und ausfallendem Oxidationsprodukt.

halbe Stunde nach Ende der Reaktion wurde filtriert und eine nur mehr sehr schwach grünliche Lösung erhalten, deren Rückstand jedoch rein weiß war. Der grauschwarze Niederschlag wurde zweimal gewaschen.

Im Handschuhkasten wurden Proben von beiden Seiten für die Pulver-Röntgendiffraktometrie entnommen und der Rest des graubraunen Pulvers zur gründlichen Extraktion in einen Abschmelzextraktor gefüllt. Reste des Pulvers detonierten beim Ausschleusen an Luft oder bei Kontakt mit Wasser mit scharfem Knall. Das Pulver-Röntgendiffraktogramm ähnelte erneut dem von K_2PtCl_6 . Das farblose Pulver hingegen war völlig unreaktiv und stellte sich im Pulver-Röntgendiffraktogramm als RbI heraus.

Beim Evakuieren des Extraktors detonierte das Pulver sehr heftig mit einem orangefarbenen Blitz unter völliger Zerstörung des Mittelteils des Extraktors, sobald das unter der Fritte befindliche Argon das Pulver aufwirbelte. Scherben wurden mehrere Meter weit verteilt. Die mögliche Ursache wird unten diskutiert.

4.3.1.12 Reaktion von UI_3 mit 8 Äquivalenten $RbNH_2$

224 mg (0.362 mmol, 1 Äq.) UI_4 und 307.4 mg (3.029 mmol, 8 Äq.) $RbNH_2$ wurden mit glasummantelten Rührfischen in je einen Schenkel eines H-Rohres gegeben. Beide Schenkel wurden etwa 1.5 cm hoch mit Ammoniak befüllt und die erhaltene Rubidiumamidlösung zur Urantriiodidsuspension filtriert und zweimal nachgewaschen. Die Lösung wurde sofort blau, und bildete unter starker Gasentwicklung einen schwarzen Niederschlag. Nach der Filtration durch die G4-Fritte und dreimaligem Nachwaschen verblieb ein klares farbloses Filtrat, aus dem nach Abdampfen des Ammoniaks RbI kristallisierte. Auf der anderen Seite der Fritte verblieben 110 mg eines fast schwarzen Feststoffs, der dunkler aussah als bei Reaktion 4.3.1.11. Dieser schien weitgehend röntgenamorph zu sein, mit einer geringen Verunreinigung durch RbI. Nach einjähriger Extraktion des Pulvers in einem Abschmelzextraktor verblieb nur ein amorphes braunes Pulver (Abbildung 4.11).

4.3.2 Diskussion

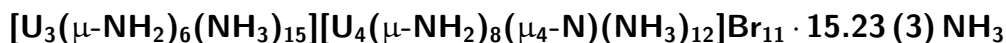
Die Reaktionen der Urantetrahalogenide mit drei Äquivalenten der Alkalimetallamide brachten sehr heterogene Gemenge schwerlöslicher Verbindungen hervor, die schlecht kristallisierten und meist nur kleine Kristalle bildeten, die darüber hinaus in feine Nie-

derschläge eingebettet waren, die unter den notwendigen Bedingungen der Kühlung und des Luftausschlusses nur schwer von den Kristallen zu entfernen waren. Abbildung 4.3 veranschaulicht diese Problematik. Dennoch gelang es, zwei Kristallstrukturen solcher Verbindungen vollständig aufzuklären und von zwei weiteren wesentliche Strukturelemente zu ermitteln.



Abbildung 4.3. Makrofotografie eines Kristalls der Verbindung $\mathbf{3U-4U-Br_{11}}$ (Pfeil) mit den ungefähren Abmessungen $0.5 \times 0.3 \times 0.2$ mm neben zahlreichen grünen, roten und gelben Kristallen.

4.3.2.1 Diskussion zu



Die Reaktion von drei Äquivalenten Kaliumamid mit Urantetrabromid bei Zimmertemperatur führte unter anderem zur Kristallisation der orange-braunen Komplexverbindung $[\mathbf{U}_3(\text{NH}_3)_{15}(\mu\text{-NH}_2)_6][\mathbf{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{Br}_{11} \cdot 15.23(3)\text{NH}_3$ (Im Folgenden mit Verbindung $\mathbf{3U-4U-Br_{11}}$ abgekürzt). In dieser Verbindung sind zwei verschiedene Stufen der Ammonolyse des Dekaaaminuran(IV)-Komplexes enthalten: $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_3(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]^{6+}$, im Folgenden als Kation $\mathbf{3U}$ abgekürzt und $[\mathbf{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]^{5+}$, im Folgenden als Kation $\mathbf{4U}$ abgekürzt.

Das Kation $\mathbf{3U}$ ist das Produkt der Fortsetzung der *olations*-analogen Reaktion und entspricht dem in Abschnitt 4.2.7 beschriebenen zweikernigen Kation, das um eine Einheit erweitert wird. Das mittlere Uranatom des dreikernigen Komplexes ist von drei Amminliganden und von sechs Amidionen koordiniert, die jeweils drei Brücken zu benachbarten Uranatomen ausbilden, die ihrerseits von sechs Amminliganden koordiniert sind. Das Kation $\mathbf{3U}$ ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

Die Stickstoffatome der Amminliganden liegen in Abständen zwischen 2.594(6) und 2.700(5) Å von den Uranatomen entfernt und die Abstände zwischen den Uranatomen und den Amidoliganden sind naturgemäß mit 2.368(5) bis 2.550(5) Å kürzer.

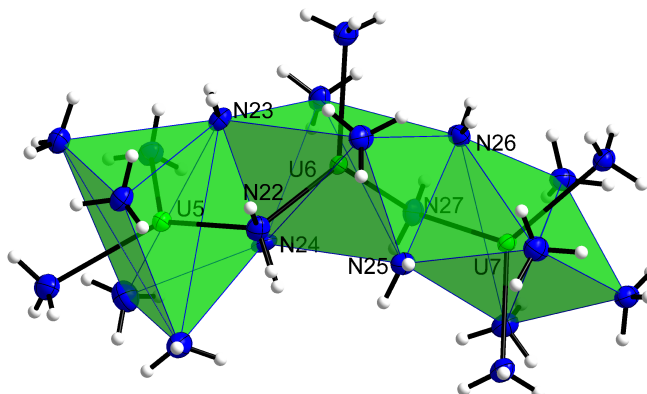


Abbildung 4.4. $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]^{6+}$ in Verbindung **3U-4U-Br₁₁**. Die dreifach überkappten trigonal prismatischen Koordinationspolyeder der Uranatome sind in Form grüner Begrenzungsflächen der zugrundeliegenden trigonalen Prismen herausgestellt. Auslenkungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt, Wasserstoffatome mit isotroper Darstellung und willkürlichen Radien.

Der Winkel der von den Amidoliganden mit je zwei Uranatomen aufgespannt wird, liegt zwischen $97.8(2)$ und $100.0(2)^\circ$, variiert also kaum. Gemeinsam bilden diese Liganden um jedes der drei Uranatome ein verzerrtes dreifach überkapptes trigonales Prisma als Koordinationspolyeder. Die Basis des Prismas um U7 wird von den Amidoliganden N25 und N26, sowie einem Amminliganden (N36) gebildet. Der dritte Amidoligand stellt eine Kappe über einer Seitenfläche des Prismas dar. Die Grundfläche des trigonalen Prismas um U5 wird durch einen Amidoliganden (N24) und zwei Amminliganden gebildet. Der Amidoligand N23 bildet mit N24 eine Seitenkante des Prismas und N22 überkappt die angrenzende Seitenfläche. Am Uranatom U6 bilden N23, N24 und ein Amminligand die Grundfläche des Prismas, während die Deckfläche von N25, N26 und einem weiteren Amminliganden gebildet wird. Die Koordination in Form überkappter trigonaler Prismen ist typisch für Uran und wurde auch bei anderen Amminkomplexen beobachtet (Abschnitt 4.2.7). Durch die Aneinanderreihung dieser drei Koordinationspolyeder ist der gesamte Komplex gewinkelt, mit einem zwischen den Uranatomen aufgespannten Winkel von $136.77(2)^\circ$. Die Amidverbrückung bedingt einen kurzen Uran–Uran-Abstand von $3.7142(10)$ bis $3.7326(10)$ Å.

Das Kation **4U**, $[\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]_5^+$, stellt das Produkt der ersten Stufe einer *oxolations*-analogen Reaktion dar. Nicht nur schreitet die Oligomerisierung hin zu einem Komplexkation aus vier Uranatomen fort, dieses basiert auch auf einem zentralen Nitridion. Dieses liegt im Mittelpunkt eines leicht verzerrten Tetraeders aus

Uranatomen im Abstand von 2.240(5) bis 2.292(5) Å, wobei U3 am nächsten und U2 am weitesten entfernt liegt. Diese Umkehr der Positionen von Akzeptor- und Donor-molekülen in einem Metallkomplex, sodass also nicht Liganden um ein Metallkation angeordnet sind sondern Metallkationen um einen Liganden, wird als *Inverse Koordination* bezeichnet und tritt vor allem bei Oxiden und anderen Chalkogeniden auf.^[483] Meist sind an solchen Komplexen auch verbrückende Liganden beteiligt, die die Metallkationen verbinden. Bei Kation **4U** übernehmen diese Rolle acht Amidionen. Vier Kanten des Tetraeders aus Uranatomen sind jeweils einfach überbrückt und zwei gegenüberliegende Kanten sind zweifach überbrückt. Die Abstände der entsprechenden Uranatome U1–U2 und U3–U4 sind mit 3.5285(9) beziehungsweise 3.5097(13) Å kürzer als die übrigen mit 3.7402(14) bis 3.8064(10) Å. Die Stickstoffatome der Amidionen befinden sich in Abständen zwischen 2.423(6) und 2.503(5) Å von den Uranatomen. Die zwischen zwei Uranatomen und ihrem verbrückenden Atom aufgespannten U–N–U-Winkel liegen zwischen 99.5(2) bis 100.7(2)° bei den einfachen Amidbrücken, was denjenigen in Kation **3U** entspricht und zwischen 90.4(2) und 92.3(2)° bei den doppelt verbrückten Kanten, da hier die U–U-Abstände deutlich kürzer sind. Die Koordinationssphären aller vier Uranatome werden mit jeweils drei Amminliganden im Abstand von 2.613(5) bis 2.709(5) Å ergänzt, womit jedes Uranatom von acht Stickstoffatomen umgeben ist (Übersicht über Abstände und Winkel in Tabelle 4.1). Die Koordination der Uranatome weicht sowohl vom zweifach überkappten Prisma als auch von einem quadratischen Antiprisma deutlich ab, sodass es wenig sinnvoll ist, diese zur Beschreibung heranzuziehen. Abbildung 4.5 zeigt den Aufbau des Kations **4U**.

Derartig aufgebaute Kationen sind nicht unbekannt. *Nocton*, *Pecaut* und *Mazzanti* berichteten über einen ähnlichen Komplex, bei dem anstelle der Amidoliganden Azidionen verbrückend wirken.^[186] Die U–N-Abstände zum Nitridion sind hier mit 2.271(3) bis 2.399(5) Å etwas länger. Die U–N-Abstände zu den *end-on* gebundenen Azidionen sind mit 2.441(4) bis 2.511(4) Å nur unwesentlich länger als die in Kation **4U** beobachteten U–N-Abstände der Amidionen. Die Uranatome werden in diesem Komplex allerdings nicht von Amminliganden koordiniert, sondern stattdessen von Acetonitril und Iodidionen. Ein Uranatom wird von vier Acetonitrilmolekülen koordiniert, eines von zwei Acetonitrilmolekülen und zwei Iodidionen und zwei Uranatome von je einem Acetonitrilmolekül und zwei Iodidionen. Letztere bilden Brücken zu Caesiumatomen aus, wodurch letztendlich ein eindimensionales Koordinationspoly-

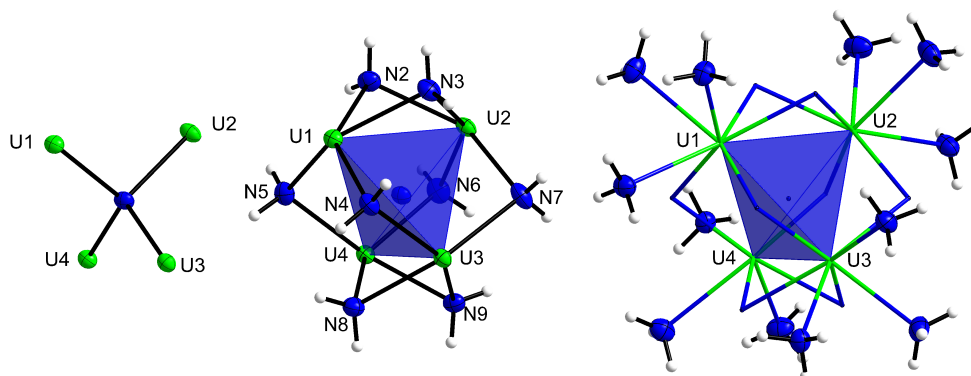


Abbildung 4.5. Aufbau des vierkernigen Kations $4\mathbf{U}$, $[\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]^{5+}$ in Verbindung $3\mathbf{U}\text{-}4\mathbf{U}\text{-Br}_{11}$. Links ist die Koordination des zentralen Nitridions mit vier Uranatomen gezeigt. Diese Einheit ist in der Mitte als blaues Tetraeder dargestellt und durch die verbrückenden Amidionen ergänzt. Rechts sind diese als Drahtgerüst dargestellt und um die Amminliganden erweitert. Auslenkungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt, Wasserstoffatome mit isotroper Darstellung und willkürlichen Radien.

mer entsteht. Analoge Komplexe von Uran und Thorium auf Basis von Oxidionen sind ebenfalls bekannt.^[458,462]

Beide Kationen, $3\mathbf{U}$ und $4\mathbf{U}$, bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu umgebenden Bromidionen und Kristallammoniakmolekülen aus, sodass sich die in Abbildung 4.6 gezeigte Kristallstruktur ergibt. Die Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 12.840(3)$, $b = 17.358(4)$, $c = 21.235(4)$ Å, $\alpha = 104.59(3)^\circ$, $\beta = 98.65(3)^\circ$, $\gamma = 94.24(3)^\circ$, $V = 4497(2)$ Å³ und $Z = 2$ bei $T = 100$ K. Wasserstoffatome an den Kristallammoniakmolekülen zugeordneten Stickstoffatomen konnten nicht vollständig lokalisiert werden, weshalb diese vernachlässigt wurden. Einige Stickstoffatome weisen außerdem eine stärkere Auslenkung auf, was auf eine leichte Fehlordnung hinweist, da für diese Atome auch bei freier Verfeinerung des Besetzungsfaktors keine Unterbesetzung festgestellt wurde. Das Stickstoffatom N57 hingegen ist nur zu 23(2)% besetzt.

4.3.2.2 Diskussion zu $[\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{I}_5 \cdot 6\text{NH}_3$ und $[\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{Cl}_5 \cdot x\text{NH}_3$

Die Reaktion von UI_4 mit drei Äquivalenten RbNH_2 , sowie die Reaktion von UCl_4 mit drei Äquivalenten LiNH_2 , brachten neben einem Hauptteil eines schwerlöslichen braunen Präzipitats einzelne Kristalle der Ammoniakate des Iodids von Kation $4\mathbf{U}$, $[\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{I}_5 \cdot 6\text{NH}_3$ (im Folgenden $4\mathbf{U}\text{-I}_5$), sowie des Chlo-

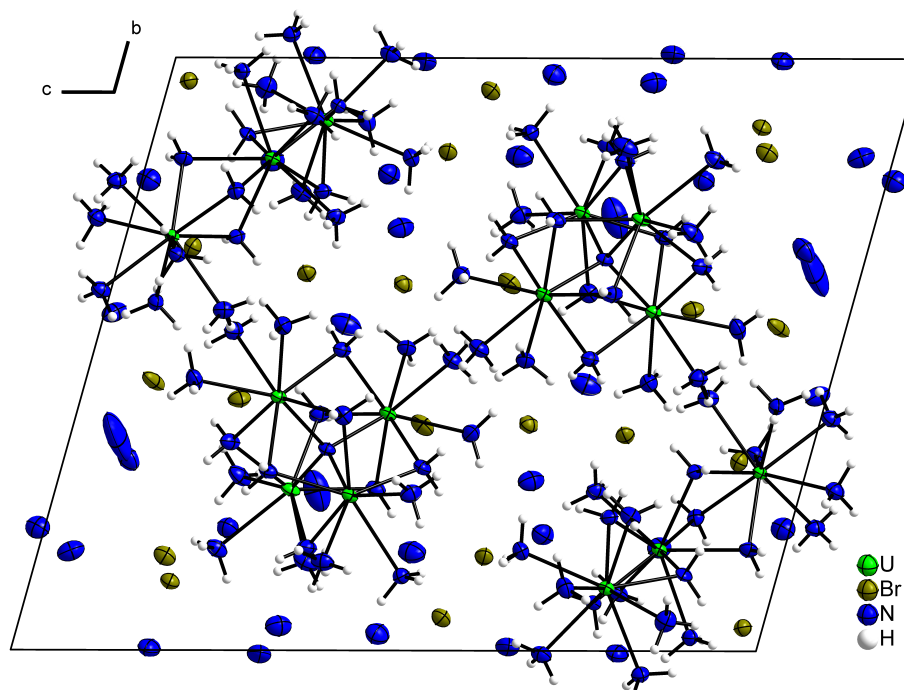


Abbildung 4.6. Ausschnitt aus der Struktur von Verbindung **3U-4U-Br₁₁** mit eingezeichneter Elementarzelle. Auslenkungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt, Wasserstoffatome mit isotroper Darstellung und willkürlichen Radien.

rids $[U_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{Cl}_5 \cdot 2\text{NH}_3$ (im Folgenden **4U-Cl₅**) hervor. Beide Verbindungen sind Salze des Kations **4U** und enthalten neben diesem keine weiteren Kationen. Hinsichtlich der Atomabstände und Bindungswinkel, die in Tabelle 4.1 gegenübergestellt werden, treten keine wesentlichen Abweichungen zu Kation **4U** in **3U-4U-Br₁₁** auf.

Verbindung **4U-I₅** (Abbildung 4.7) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 11.0310(2)$, $b = 21.9579(3)$, $c = 19.6994(3)$ Å, $\beta = 105.5830(10)^\circ$, $V = 4596.15(13)$ Å³ und $Z = 4$ bei $T = 100$ K mit sechs Molekülen Kristallammoniak, die ebenso wie die Iodidionen über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Kationen vernetzt sind. Die Wasserstoffatome der Kristallammoniakmoleküle konnten nicht lokalisiert werden.

Verbindung **4U-Cl₅** (Abbildung 4.8) kristallisiert wahrscheinlich im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$ mit $a = 10.024(2)$, $b = 17.607(4)$, $c = 11.408(2)$ Å, $\beta = 107.15(3)^\circ$, $V = 1924.0(7)$ Å³ und $Z = 2$ bei $T = 100$ K. Eine Verfeinerung dieses Modells mit vollständig anisotropen Auslenkungsparametern war mit den gemessenen Daten nicht möglich (N1, N5, N6 und N12 wurden mit isotropen

Tabelle 4.1. Atomabstände und Winkel der $[U_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]^{5+}$ -Kationen (**4U**) in den Verbindungen **3U-4U-Br₁₁**, **4U-I₅** und **4U-Cl₅**. „d“ und „e“ bezieht sich auf doppelte oder einfache Verbrückung durch Amidionen.

	3U-4U-Br₁₁	4U-I₅	4U-Cl₅
Abstand	2.240(5) bis	2.245(9)	2.21(2)
U–N _{N³⁻}	2.292(5) Å	bis 2.277(9) Å	bis 2.28(2) Å
Abstand	2.423(6) und	2.413(9)	2.37(3)
U–N _{NH₂⁻}	2.503(5) Å	bis 2.497(8) Å	bis 2.52(3) Å
Winkel	90.4(2)	90.2(3)	90.2(3)
U–N _{(NH₂⁻, d)–U}	und 92.3(2)°	bis 91.5(3)°	bis 91.5(3)°
Winkel	99.5(2)	99.7(3)	99.7(3)
U–N _{(NH₂⁻, e)–U}	bis 100.7(2)°	bis 102.0(3)°	bis 102.0(3)°
Abstand	2.613(5)	2.597(9)	2.57(3)
U–N _{NH₃}	bis 2.709(5) Å	bis 2.682(9) Å	bis 2.74(3) Å
Abstand	3.5285(9)	3.5222(4)	3.5323(16)
U–U _{doppelt}	bis 3.5097(13) Å	und 3.5308(4) Å	und 3.5476(18) Å
Abstand	3.7402(14)	3.7457(4)	3.7279(15)
U–U _{einfach}	bis 3.8064(10) Å	bis 3.7891(4) Å	bis 3.7806(14) Å

Auslenkungsparametern verfeinert) und die genaue Anzahl an Kristallammoniakmolekülen ist unsicher, da der gemessene Kristall zerbrochen und mit Splintern bedeckt war, sodass kein Beugungsbild eines einzelnen Individuums der Verbindung erhalten wurde. Bei der Strukturverfeinerung verblieb eine große Restelektronendichte (Tabelle 8.7), die nicht sinnvoll zugeordnet werden konnte. Diese kann zum Teil nicht auf fehlgeordnete oder unterbesetzte Kristallammoniakmoleküle zurückgeführt werden, da die Elektronendichtemaxima zu nah an koordinierten Ammoniakmolekülen liegen. Wahrscheinlich sind diese auf eine fehlerhafte Integration der Daten oder auf die fehlende Absorptionskorrektur zurückzuführen.

4.3.2.3 Diskussion zu $[U_6(\mu\text{-NH}_2)_{12}(\mu_4\text{-N})_2(\text{NH}_3)_{18}]I_6 \cdot x\text{NH}_3$

Die Kristallstruktur einer Verbindung, die bei der Reaktion von UI_4 mit drei Äquivalenten NaNH_2 in flüssigem Ammoniak kristallisierte, soll hier mit aufgeführt werden, auch wenn alle Gütefaktoren dieser Strukturbestimmung unbefriedigend sind, da Kristallqualität und Größe es nicht ermöglichten, bessere Daten zu generieren und da die Messung daher vorzeitig abgebrochen wurde (Daten zur Strukturbestimmung in

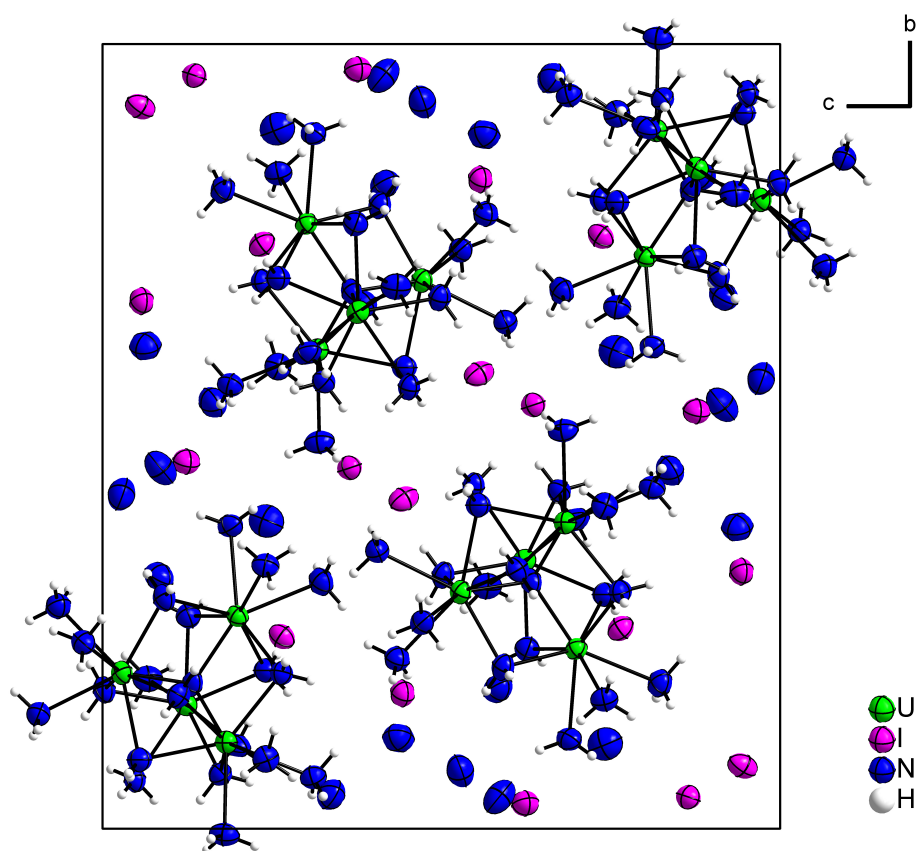


Abbildung 4.7. Kristallstruktur von $[U_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]I_5 \cdot 6\text{NH}_3$. Blick entlang der a -Achse. Auslenkungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt, Wasserstoffatome mit isotroper Darstellung und willkürlichen Radien.

Tabelle 8.9). Das aus diesen Daten erhaltene Strukturmodell gibt jedoch einen Hinweis darauf, wie die Ammonolysereaktion ausgehend von den zuvor beschriebenen vierkernigen Komplexen weiter fortschreiten kann. Die Messdaten erlaubten nur, die Position der Schweratome Uran und Iod zu bestimmen und anisotrop zu verfeinern, wobei bereits die Auslenkung einiger Iodatome Probleme dieser Strukturbestimmung offenbart. Die Abstände der Uranatome zueinander (Abbildung 4.9) ähneln stark denen in Kation **4U** und ihre Anordnung deutet darauf hin, dass zwei der **4U**-Kationen kondensierten und kantenverknüpfte Tetraederdoppel aus sechs Urankationen (Kation **6U**) bildeten (Abbildung 4.9).

Über den weiteren Aufbau dieser Kationen kann nur spekuliert werden. Ausgehend von sechs Iodidionen verbleibt bei sechs vierwertigen Uranatomen eine positive Ladung von +18. Unter der Annahme, dass beide kantenverknüpften Urantetraeder weiterhin je um ein Nitridion koordinieren, verbleibt eine positive Ladung von +12,

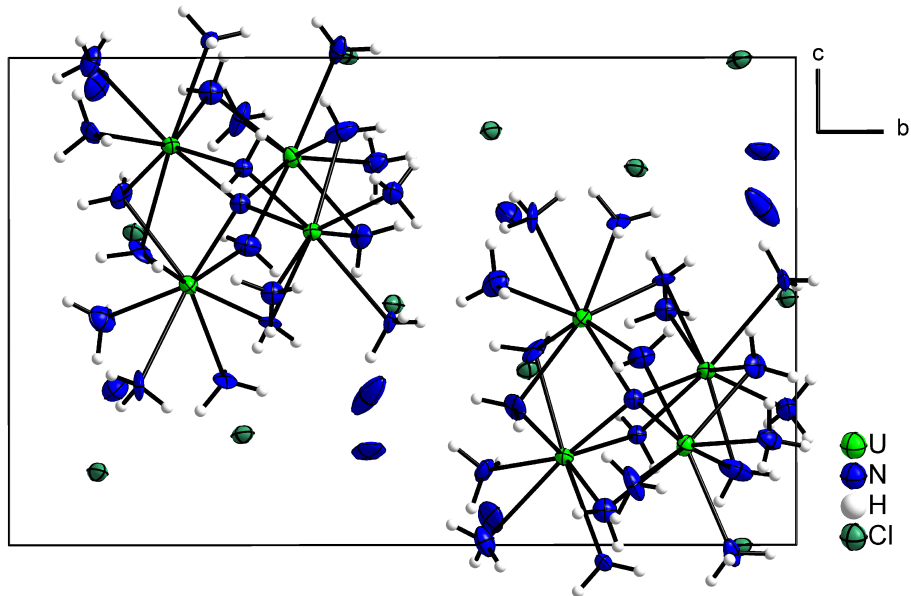


Abbildung 4.8. Kristallstruktur von $[U_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{Cl}_5 \cdot 2\text{NH}_3$. Auslenkungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt, Wasserstoffatome mit isotroper Darstellung und willkürlichen Radien.

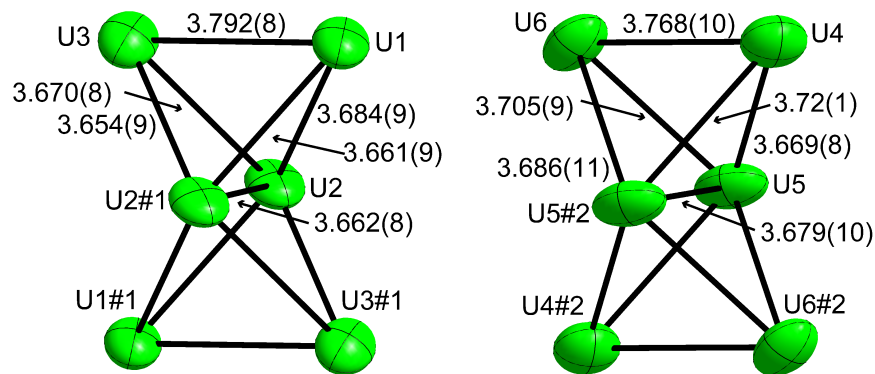


Abbildung 4.9. Abstände der Uranatome (in Å) in mutmaßlich von Nitridionen zentrierten und von Amidionen verbrückten Tetraederdoppeln aus Uran(IV)-Kationen in der Kristallstruktur des Produkts der Umsetzung von UI_4 mit drei Äquivalenten NaNH_2 bei -40°C in flüssigem Ammoniak – mutmaßlich $[U_6(\mu\text{-NH}_2)_{12}(\mu_4\text{-N})_2(\text{NH}_3)_{18}]\text{I}_6 \cdot x\text{NH}_3$ (x unbekannt). Auslenkungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Positionen der Stickstoff- und Wasserstoffatome konnten nicht bestimmt werden. Symmetrieeoperationen: #1: $-x, -y, 1 - z$, #2: $2 - x, 1 - y, -z$

die mit Amidionen kompensiert werden muss. Nach Überbrückung jeder der zehn Außenkanten des Doppeltetraeders mit einem Amidion verbleiben zwei positive Ladungen. Aus sterischen Gründen wäre es plausibel, dass die beiden am weitesten voneinander entfernten Kanten doppelt verbrückt sind. Die U–U-Abstände der doppelt verbrückten Kanten in Kation $4\mathbf{U}$ sind gegenüber den anderen deutlich verkürzt. Eine solchermaßen verkürzte Kante tritt bei dem Tetraederdoppel nicht auf, was aber möglicherweise durch die Verknüpfung der Urantetraeder bedingt sein könnte. Die verbrückende Koordination zweier Amidionen an die die Tetraeder verknüpfenden Uranatome (also zum Beispiel als Brücke zwischen U5 und U5#2) ist vermutlich ausgeschlossen, da diese dann den Uranatomen an den Ecken (also U4 und U6#2 beziehungsweise U6 und U4#2) zu nahe kämen (der Abstand entspräche mit etwa 2.6 Å dem eines stark gebundenen Amminliganden). Die Koordination aller Uranatome mit je drei Amminliganden hingegen erscheint möglich. Eine Bestätigung dieser Annahmen können nur künftige Strukturbestimmungen mit besseren Daten liefern.

Die Verbindung kristallisiert wahrscheinlich im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 13.163(3)$, $b = 13.375(3)$, $c = 20.465(4)$ Å, $\alpha = 89.89(3)^\circ$, $\beta = 80.00(3)^\circ$, $\gamma = 83.89(3)^\circ$, $V = 3527.6(13)$ Å³ und $Z = 2$ bei $T = 100$ K. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit eingezeichneter Elementarzelle ist in Abbildung 4.10 gezeigt.

4.3.2.4 Versuche zur Aufklärung der Natur des braunen Präzipitats

Höhere Konzentrationen der Uranamide führten ausnahmslos zur völligen Ausfällung dunkelbrauner Niederschläge aus Lösungen oder Suspensionen der Uranhalogenide, unter Bildung farbloser, beziehungsweise bei Überschuss der gut löslichen Alkalimetallamide gelber Lösungen. Die Ursache der gelben Farbe der Lösung ist unklar, sie ist aber auf die Alkalimetallamide zurückzuführen und nicht etwa auf gelöste Uranverbindungen. Sie verschwindet beim Abkühlen. Solche Niederschläge kristallisierten auch nach sechsjähriger Lagerung in Bombenrohren unter Ammoniak bei +40°C nicht. Insbesondere war auch durch Einsatz eines großen Überschusses der Alkalimetallamide im Temperaturbereich von –40 bis +40°C augenscheinlich kein Anzeichen von Amphoterie zu bemerken. In Abbildung 4.11 ist ein beispielhaftes Pulver-Röntgendiffraktogramm eines solchen Niederschlags gezeigt. Auffallend ist, dass die Maxima der breiten Wellen im Diffraktogramm mit den Hauptreflexen von UN₂ beziehungsweise U₂N₃ übereinstimmen, die identische Beugungsbilder aufweisen. Die

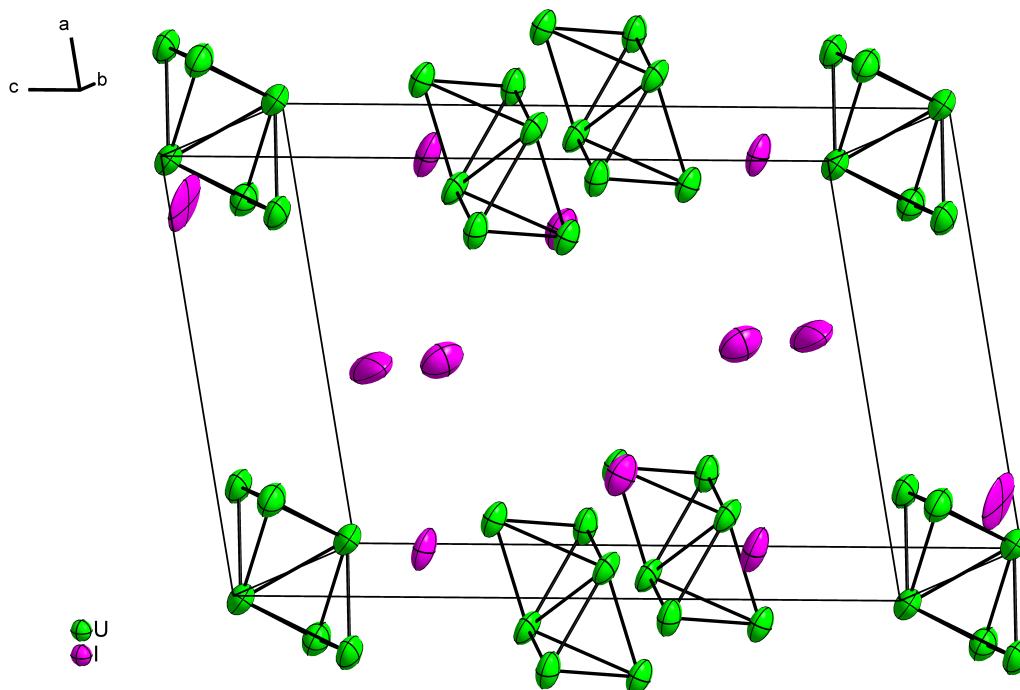


Abbildung 4.10. Kristallstruktur des Produkts der Umsetzung von UI_4 mit drei Äquivalenten NaNH_2 bei -40°C in flüssigem Ammoniak – mutmaßlich $[\text{U}_6(\mu\text{-NH}_2)_{12}(\mu_4\text{-N})_2(\text{NH}_3)_{18}]\text{I}_6 \cdot x\text{NH}_3$ (x unbekannt). Auslenkungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Positionen der Stickstoff- und Wasserstoffatome konnten nicht bestimmt werden.

Abwesenheit von Infrarotbanden im Bereich von 4000 bis 800 Wellenzahlen deutet darauf hin, dass keine N–H-Bindungen vorhanden sind.

Das Tempern solcher Niederschläge bei hoher Temperatur (700°C) in einer Kieselglasampulle führt zu mikrokristallinem UN_2 (beziehungsweise U_2N_3), jedoch auch zur Bildung von Urandioxid durch die Reaktion mit dem Glas. (Anmerkung: Dies veranlasst zur Annahme, dass bei einigen beschriebenen Untersuchungen zur Synthese von UN (vgl. Abschnitt 1.6.2) die Ursache für eine starke Verunreinigung des Produkts mit Uranoxid auf die Reaktion mit Glas zurückzuführen ist.) Durch Erhitzen auf höhere Temperatur ist dann auch die Reduktion zu UN möglich.^[117]

Auffällig reagierte allerdings das Urantriiodid mit Rubidiumamid. Diese Kombination wurde gewählt, da UI_3 , RbNH_2 und RbI gut in Ammoniak löslich sind und da nach früheren Berichten zu erwarten war, dass direkt UN ausfallen würde.^[481] Während die Reaktion mit bis zu drei Äquivalenten Rubidiumamid erwartungsgemäß unter Ausfällung eines amorphen braunen Feststoffs ablief, trat bei einem Überschuss des Rubidiumamids plötzlich eine blaue Lösung und eine starke Gasentwicklung auf. Die blaue Farbe der solvatisierten Elektronen ist unverkennbar und die anschließend

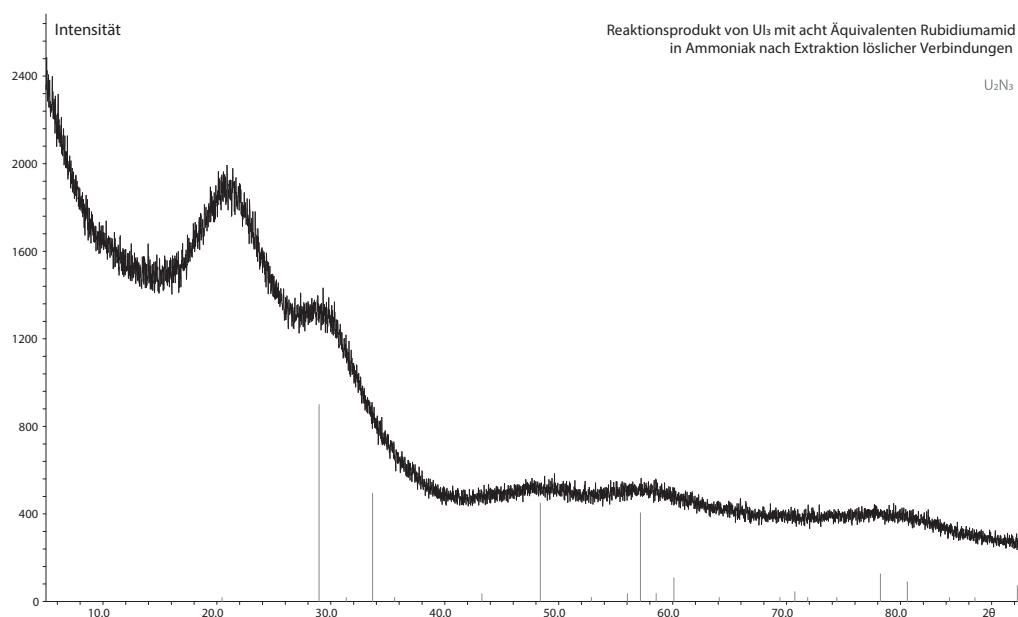
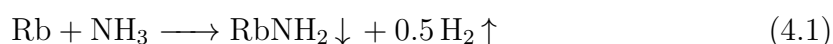


Abbildung 4.11. Beispielhaftes Pulver-Röntgendiffraktogramm des amorphen braunen Pulvers. Hier konkret aus Reaktion 4.3.1.12 nach gründlicher Extraktion löslicher Produkte. Cu- $K_{\alpha 1}$, 0.3 mm-Kapillare. Mit grauen Strichen sind die Reflexlagen und -intensitäten von U_2N_3 markiert.

eintretende starke Gasentwicklung entspricht auch der Reaktivität einer Rubidiumlösung, sodass angenommen werden muss, dass Rubidiumamid von U^{3+} reduziert wurde und dass dann gemäß Gleichung (4.1) die Oxidation des entstandenen Rubidiums durch Ammoniak eintritt. Uran katalysiert die Reaktion vermutlich.



Insbesondere das Reaktionsprodukt ist überraschend. Dessen Pulver-Röntgendiffraktogramm (Abbildung 4.12) weist scharfe Reflexe auf und das Beugungsbild zeigt deutliche Strukturverwandtschaft zu K_2PtCl_6 .^[484] Dies veranlasste zur Annahme, dass es sich bei dieser Verbindung um ein komplexes Amid des Urans, Rubidiumhexaamidouranat handelt. Mit Ausnahme von vier schwachen Reflexen bei ca. 10, 28, 29 und 47° 2θ konnte das Profil des Beugungsbildes gut unter Berücksichtigung der Gitterparameter zweier Phasen – K_2PtCl_6 und RbI – mit dem Programm Jana2006 unter Anwendung einer manuellen Untergrundkorrektur und einer Pseudo-Voigt-Funktion mit Divergenzkorrektur angepasst werden (Tabelle 8.11). Die Strukturlösung erfolgte in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ durch Übertragung der Atomkoordinaten von K_2PtCl_6 , indem die Position von Pt mit

Uran, die von K mit Rb und die von Cl mit N besetzt wurde. Anschließend wurden die isotropen Auslenkungsparameter der Atome und der x -Parameter des Stickstoffatoms verfeinert, nachdem dieser auf einen Startwert von $x = 0.25$ gesetzt wurde. Bei einem Gitterparameter $a = 9.795 \text{ \AA}$ entspräche dies einem U–N-Abstand von 2.45 \AA . Dieser Wert konvergiert während der Verfeinerung auf $x = 0.1826(13)$, entsprechend einem U–N-Abstand von 1.7886 \AA , was für eine U–N-Einfachbindung deutlich zu kurz ist. In Anbetracht der Tatsache, dass zudem die genannten vier schwachen Reflexe auftreten, könnte dies ein Hinweis darauf sein, dass die Struktur mit diesem Modell nicht korrekt beschrieben wird und dass möglicherweise eine Überstruktur vorliegt. Diese konnte jedoch aus den vorliegenden Daten nicht ermittelt werden. Für eine genauere Messung an einer reinen Probe wäre es sinnvoll auf Synchrotron-Röntgenstrahlung oder Neutronenstrahlung zurückzugreifen.

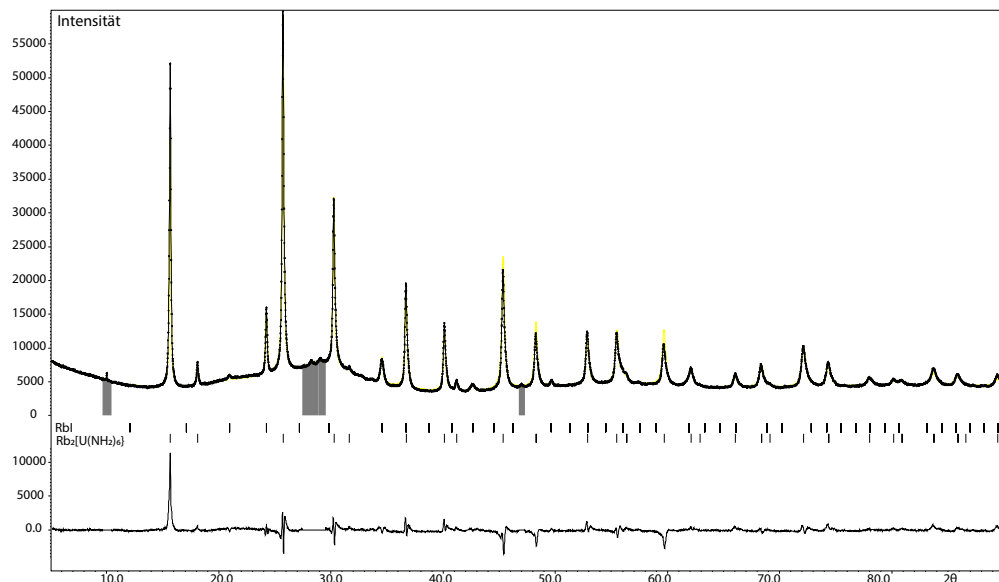
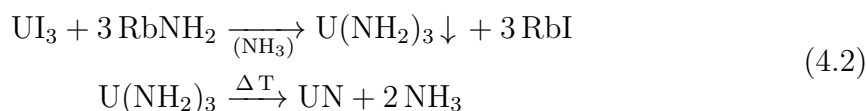
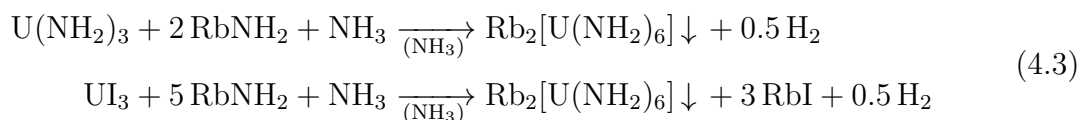


Abbildung 4.12. Pulver-Röntgendiffraktogramm von mutmaßlichem $\text{Rb}_2[\text{U}(\text{NH}_2)_6]$. $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$, 0.3 mm-Kapillare. Schwarze Kreuze stellen die gemessenen Daten dar und die gelbe Linie die *Rietveld*-Anpassung für „ Rb_2UN_6 “ auf Basis der Atomkoordinaten von K_2PtCl_6 . Senkrechte Striche deuten die verfeinerten Reflexlagen an. Dabei stellt die untere Reihe Reflexe der Verbindung dar und die obere solche, die der Verunreinigung RbI zugeordnet werden können. Grau hinterlegte Reflexe bei 10 , 28 , 29 und $47^\circ 2\theta$ wurden von der Verfeinerung ausgenommen. Diese sind sehr schwach und entweder auf eine Überstruktur oder auf eine weitere Verunreinigung zurückzuführen. Darunter ist der Differenzplot gezeigt. Profil R -Werte: $GOF = 4.17$ $R_p = 3.72\%$ $wR_p = 5.49\%$, bzw. $cR_p = 20.92\%$ $cwR_p = 18.38\%$; R -Werte der *Rietveld*-Verfeinerung: $R_{all} = 5.82\%$ $wR_{all} = 7.17\%$. Die verfeinerten Gitterparameter sind $a = 9.795(2) \text{ \AA}$, $V = 939.7(3) \text{ \AA}^3$.

Vermutlich tritt in der Reaktionslösung bis zum Zusatz von drei Äquivalenten des Amids zumindest formal die Bildung des Urantriamids, $\text{U}(\text{NH}_2)_3$ ein, von welchem anzunehmen ist, dass es leicht zu UN zerfällt (Gleichung (4.2)). Dies wäre auch ein plausibler Reaktionspfad für die von *Cleveland* beschriebene Reduktion von UI_4 in Ammoniak mit Natrium oder Kalium zu UN.^[481]



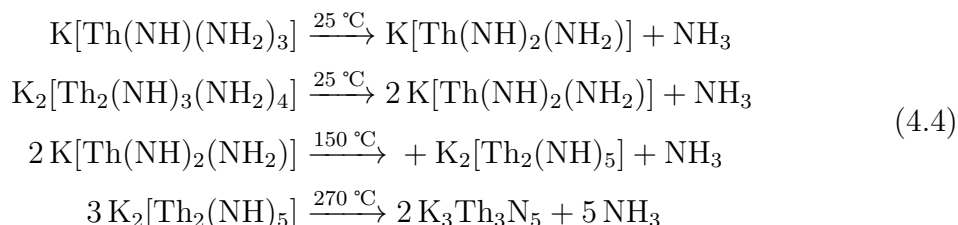
Diese Reaktion ist offenbar gegenüber der Bildung anderer komplexer Amide, wie sie von Uran(IV)-halogeniden gebildet werden, bevorzugt, da neben braunem Niederschlag bis zu einem Zusatz von drei Äquivalenten Rubidiumamid nur die Bildung von $[\text{U}(\text{NH}_3)_9]\text{I}_3 \cdot 13\text{NH}_3$ beobachtet wurde. Bei einem Überschuss des Amids könnte die Bildung des schwerlöslichen $\text{Rb}_2[\text{U}(\text{NH}_2)_6]$ nach Gleichung (4.3) als Triebkraft für die Reduktion von Rubidiumamid dienen. Warum und wie diese Reaktion abläuft, bleibt unklar.



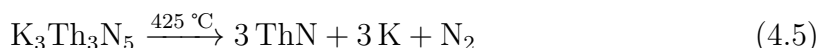
Tschirne und *Naumann* postulierten die Bildung eines Urantetraamids aus UCl_4 und NaNH_2 , welches bereits bei tiefer Temperatur zerfallen soll.^[480] Sollte dies der Fall sein, ist fraglich, wieso nicht bei Reaktionen der Urantetrahalogenide mit Alkalimetallamiden ebenfalls die Bildung von Hexaamidouranaten beobachtet wurde. Möglicherweise waren die Bedingungen falsch gewählt, oder aber ein noch unerkanntes Intermediat des dreiwertigen Urans ist für die Bildung essentiell. Für ersteres Argument spricht, dass die meisten Reaktionen der schlechter löslichen Uranhalogenide im Rahmen dieser Arbeit bei Zimmertemperatur durchgeführt wurden und dass die Bombenrohre für lange Zeit gelagert wurden, um eine Kristallisation der Niederschläge zu erreichen. Gleichzeitig zeigte sich bei der Extraktion von $\text{Rb}[\text{U}(\text{NH}_2)_6]$ mit Ammoniak im abschmelzbaren Extraktor bei Zimmertemperatur, dass die Kristallinität der Verbindung verloren ging und ein röntgenamorphes Pulver erhalten wurde, wie bei der Ammonolyse der Urantetrahalogenide (Abbildung 4.11).

Das pyrophore Verhalten des mutmaßlichen Rubidiumhexaamidouranats und dessen Neigung zur Detonation bei Luftkontakt sind Indizien, die dafür sprechen, dass

es sich tatsächlich um ein komplexes Amid handelt. *Schmitz-Dumont* berichtete über Thoriumamidokomplexe die sich ebenfalls stark pyrophor zeigten und bei Luftzutritt heftig explodierten.^[231] Ihr thermischer Abbau erfolgte nach Gleichung (4.4).



$\text{K}_3\text{Th}_3\text{N}_5$ reagiert mit Luft immer noch explosionsartig. Bei weiterem Erhitzen setzt es nach Gleichung (4.5) Kalium frei.



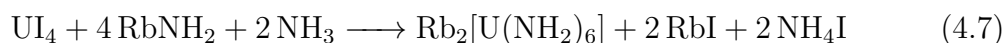
Auch die Zersetzung der schwereren Alkalimetallamide oberhalb der Schmelzpunkte in ihre Elemente ist bekannt.^[485] Die heftige Reaktion des mutmaßlichen Hexaamidouranats an Luft könnte also nicht nur durch eine Oxidations- und Hydrolysereaktion verursacht werden, sondern durch eine Zersetzung, die durch die bei der Oxidation und Hydrolyse entstehende Wärme initiiert wird. Als stabile Produkte kommen UN mit hoher Gitterenergie, Stickstoff, sowie Rubidium und Wasserstoff, die beide wiederum mit Sauerstoff reagieren, in Frage, so dass sich die hypothetische Zersetzungsgleichung 4.6 aufstellen lässt.



Aus diesen Beobachtungen lassen sich außerdem Rückschlüsse auf das schwerlösliche braune Präzipitat aus der Ammonolyse der Uran(IV)-halogenide ziehen. Die Braunfärbung der Kieselglasampullen, sowie die letztendliche Zerstörung des Glases bei 1000°C beim Tempern des Niederschlags aus UI_4 und einem Überschuss an RbNH_2 könnte ebenfalls auf die Freisetzung von Rubidium zurückführbar sein. Bei derart hohen Temperaturen reagieren Alkalimetalle mit Glas und ändern dessen Eigenschaften so, dass die beobachteten Phänomene eintreten können. Dies ist ein Indiz, dass hier ebenfalls ein Rubidiums Salz einer komplexen Uran-Stickstoffverbindung vorlag, welches bei hoher Temperatur zu Urannitrid und Rubidium zersetzt wird. Dafür spricht weiter, dass bei Reaktionen von UI_4 mit fünf Äquivalenten RbNH_2 nur Rubi-

diumiodid im Extrakt nachgewiesen wurde und kein Amid, obwohl vermeintlich ein Äquivalent Amid im Überschuss vorhanden sein müsste. Außerdem verhielten sich auch die braunen Präzipitate der Urantetrahalogenide zum Teil pyrophor, wenn auch nicht in allen Fällen. Dies könnte jedoch auch auf anhaftendes Alkalimetallamid zurückzuführen sein, da diese in Bombenrohren gewonnenen Produkte nicht gewaschen werden konnten.

Dass bei der Reaktion von U_4 mit vier Äquivalenten Rubidiumamid ein Pulverröntgendiffraktogramm, aufgenommen unter Kühlung auf die Bildung von $NH_4I \cdot NH_3$ hinwies, könnte durch eine Reaktion nach Gleichung (4.7) erklärt werden.



Im Diffraktogramm des Rückstands der Reaktion bei Zimmertemperatur waren nur Reflexe von RbI zu identifizieren. Dies würde bedeuten, dass RbI bei tiefer Temperatur gelöst war und dass Ammoniumiodid aufgrund der Zersetzung des Ammoniakats amorph vorlag, oder, dass das Produkt bei tiefer Temperatur fälschlicherweise als Ammoniumiodidammoniakat interpretiert wurde, in Wahrheit aber ein bisher nicht bekanntes isotypes Rubidiumiodidammoniakat ist. Gegen den Ablauf der Reaktion nach Gleichung (4.7) spricht außerdem, dass kein (mikro)kristallines $Rb_2[U(NH_2)_6]$ nachgewiesen wurde.

4.4 Zusammenfassung

Ausgehend von Uranylнитrat-Hexahydrat und je nach Verfügbarkeit Uranhexafluorid oder Uranmetall, wurde eine Reihe von Reaktionen etabliert, über die sämtliche bekannten binären Uranhalogenide rein dargestellt werden können. Ein Überblick über diese Reaktionen und die aus den Uranhalogeniden erhaltenen Reaktionsprodukte aus flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Für die Synthese der Urantetrahalogenide wurde eine Metathesereaktion aus UO_2 und AlX_3 (mit $X = Cl, Br, I$) entwickelt, die durch *in situ* durchgeführten chemischen Transport zu großen Kristallen der reinen Uranhalogenide führt. Die Urantrihalogenide wurden daraus durch Reduktion mit Silicium gewonnen, wobei als besonderer experimenteller Kniff ein Überschuss an UX_4 eingesetzt wird, welches durch SiX_4 aus dem Produkt transportiert wird. Durch diesen chemischen Transport wird außerdem die Reaktion zweier Festkörper in eine Festkörper-Gas-Reaktion überführt, die zu gut kristallisier-

ten Produkten führt. Die Synthese von UBr_5 aus den Elementen wurde dahingehend modifiziert, dass ein abschmelzbarer Extraktor als Reaktionsgefäß genutzt wird, wobei ausschließlich UBr_5 extrahiert wird, während Verunreinigungen auf der Fritte verbleiben. Ist kein Uranmetall verfügbar, kann auch UBr_4 als Edukt eingesetzt werden. Da diese Reaktionen als „Eintopfreaktion“ in verschweißten Glasgeräten bei milden Bedingungen durchgeführt werden, ist bei gründlicher Arbeitsweise beim Befüllen der Gefäße die Verunreinigung der Produkte mit sauerstoffhaltigen Verbindungen nahezu ausgeschlossen. Die gute Kristallqualität ermöglichte, die Kristallstruktur von UBr_4 genauer zu bestimmen, und die Kristallstruktur von UI_3 erstmals an Einkristallen zu untersuchen, wobei die zuvor anhand von Pulver-Neutronendiffraktometrie ermittelte Struktur vom PuBr_3 -Strukturtyp bestätigt wurde. Die Ursache einiger weniger, sehr schwacher Reflexe, die gegen Auslöschungsbedingungen für die c -Gleitspiegelebene der Raumgruppe $Cmcm$ verstoßen, bleibt unklar. UBr_5 kristallisiert bei der Extraktion mit Brom in einer vormals unbekanntem Modifikation, in der die Packung der Bromidionen von α -Samarium abgeleitet werden kann. Die Urankationen liegen so in den Oktaederlücken, dass U_2Br_{10} -Moleküle gebildet werden. Die Synthesen der weiteren Uranhalogenide wurden von UF_6 abgeleitet, welches selbst bei Bedarf durch Fluorierung von Uranmetall dargestellt werden kann. UCl_6 wird daraus durch die literaturbekannte Metathese mit BCl_3 gewonnen. Eine kontrollierte Reduktion zu UF_5 erfolgt am besten mit Kohlenstoffmonoxid unter UV-Bestrahlung, wofür ein kostengünstiger Photoreaktor aus Teichdesinfektionslampen entwickelt wurde. Aus UF_5 sind wiederum die Uranpentahalogenide UCl_5 und auch UBr_5 durch Metathese mit BCl_3 beziehungsweise BBr_3 nach literaturbekannten Vorschriften zugänglich. UF_5 kann darüberhinaus mit Schwefel in Fluorwasserstoff als Lösungsmittel zu reinem UF_4 reduziert werden.

Versuche, Urancyanide darzustellen, führten zur Bildung eines HCN-Komplexes des Urantetrachlorids, $[\text{UCl}_4(\text{HCN})_4]$, dessen Struktur aus bisphenoidalen Molekülen mit Hilfe der Pulver-Neutronenbeugung aufgeklärt wurde. Das besser lösliche UF_5 reagiert zu einem eindimensionalen Koordinationspolymer, ${}^1_{\infty}[\text{UF}_{4/1}\text{F}_{2/2}(\text{HCN})_{2/1}]$, dessen Struktur anhand von Einkristallen aufgeklärt wurde. Nicht zuletzt ermöglichte die Synthese des reinen Urantetrachlorids auch eine Kooperation mit der Arbeitsgruppe Feldmann zur Synthese von Urannanopartikeln durch Reduktion mit Lithiumnaphthalid in THF.

Das Hauptaugenmerk lag jedoch auf der Untersuchung von Reaktionen der Uranhalogenide in flüssigem Ammoniak und der Einkristallstrukturanalyse der Reaktionsprodukte, deren Ergebnisse in Abbildung 4.13 zusammengefasst sind:

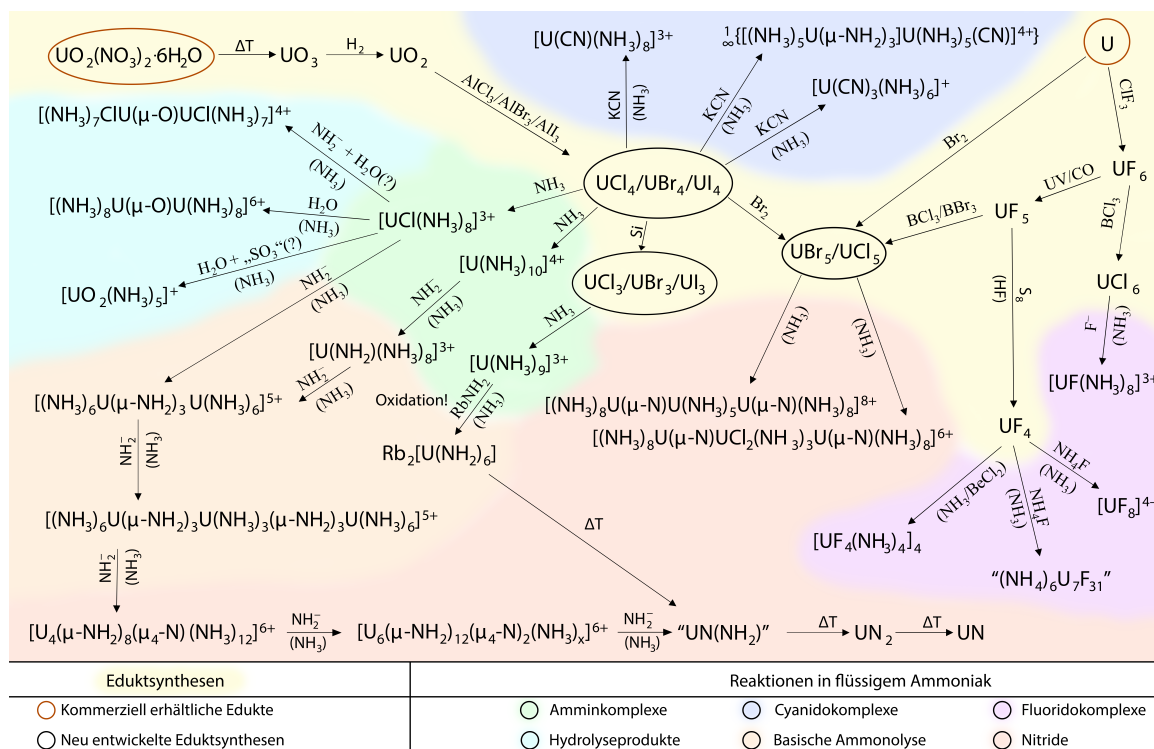


Abbildung 4.13. Übersicht über die in dieser Arbeit untersuchten Methoden zur Synthese von Uranhalogeniden und daraus hervorgegangene Reaktionsprodukte aus flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel.

In neutralem Ammoniak reagierten alle Urantrihalogenide außer UF_3 zu Salzen des Nonaamminkomplexes. UF_3 zeigte auch nach Jahren bei Zimmertemperatur keine Anzeichen einer Reaktion mit Ammoniak. Wie *Berthold* und *Knecht* beschrieben hatten, hat die Reaktionstemperatur keinen nennenswerten Einfluss auf den Ammoniakgehalt des Ammoniakaddukts von UCl_3 und UBr_3 .^[436,466] Beide Verbindungen sind schwerlöslich und kristallisieren auch bei $-36^\circ C$ ohne Kristallammoniak als $[U(NH_3)_9]Cl_3$, beziehungsweise $[U(NH_3)_9]Br_3$, was allerdings dennoch zwei Moleküle Ammoniak pro Uranatom mehr sind, als von *Berthold* und *Knecht* ermittelt. Ganz anders verhält sich UI_3 , welches als einzige Verbindung der Reihe gut löslich ist und bei $-36^\circ C$ als Ammoniakat $[U(NH_3)_9]I_3 \cdot 13NH_3$ kristallisiert.

Das bereits vor dieser Arbeit bekannte Reaktionsprodukt von UF_4 mit Ammoniak, $[UF_4(NH_3)_4] \cdot NH_3$ konnte mehrfach im gesamten Temperaturbereich von etwa -40 bis

+40 °C reproduziert werden. Beim Versuch dieses mit Berylliumchlorid umzusetzen, kristallisierte die Verbindung jedoch zudem ohne Kristallammoniak, was zur Ausbildung eines ringförmigen Tetrameren, $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4]_4$, führt. Verantwortlich ist vermutlich die reduzierte Aktivität des Ammoniaks in konzentrierter Berylliumchloridlösung. Urantetrachlorid kristallisierte bei Zimmertemperatur als überkappt trigonal prismatischer Oktaamminchloridokomplex. Verwunderlich ist, dass *Berthold* und *Knecht* das Ammoniakat des Urantetrachlorids auch bei Zimmertemperatur als schwerlösliches graues Pulver beschrieben, das sich über Monate nicht veränderte, während hier ab etwa -30 °C das Grau einer grünen Farbe wich und sich das Pulver innerhalb eines Tages zu recht großen Kristallen vereinte, die aus $[\text{UCl}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ bestehen. Auch hier zeigen sich deutliche Diskrepanzen zu früheren Studien (Abschnitt 4.1.2.2), die meist zu niedrige Ammoniakgehalte vorfanden. Berichte über das Oktaammoniakat (richtig wäre dann Oktaamminkomplex), das bei Zimmertemperatur vorgefunden wurde, sind aber plausibel, da Kristallammoniak leicht abgespalten wird. Bei tieferer Temperatur entsteht ein höheres, je nach Licht graues oder rosafarbenes Ammoniakat, das nicht kristallisierte. Möglicherweise ist dies ein Tetraammoniakat des Oktaamminchloridokomplexes, was dann dem früher beschriebenen Dodekaammoniakat entspräche. UBr_4 und UI_4 reagieren unter Bildung von doppelt überkappt antiprismatischen Dekaaamminkomplexen – auch dies teils nicht in Übereinstimmung mit älteren Berichten. Das nur geringfügig lösliche $[\text{U}(\text{NH}_3)_{10}]\text{Br}_4 \cdot 8\text{NH}_3$ kristallisiert bei Zimmertemperatur in Form von großen sphärisch anmutenden Kristallen, die einen auffälligen Farbwechsel von intensiv rubinrot nach blass braungrün unter verschiedenen Leuchtmitteln zeigen (Alexandriteffekt). Bei -36 °C kristallisiert das Nonaammoniakat $[\text{U}(\text{NH}_3)_{10}]\text{Br}_4 \cdot 9\text{NH}_3$ in Form von gelben Kristallen. Neben UI_3 ist UI_4 das einzig sehr gut in Ammoniak lösliche Uranhalogenid. Dieses kristallisiert bei -78 °C mit über 17 Molekülen Kristallammoniak als $[\text{U}(\text{NH}_3)_{10}]\text{I}_4 \cdot 17.37(2)\text{NH}_3$ und bei -36 °C wie UBr_4 als Nonaammoniakat. Der zugrundeliegende Dekaaamminkomplex lässt den Bericht von *Burk* über ein Dekaaammoniakat von UI_4 bei $50 - 100\text{ °C}$ plausibel erscheinen.^[470] Die erhaltenen Verbindungen zeigen außerdem, dass der Vorschlag von *Berthold* und *Knecht*, zwischen koordinierendem Ammoniak und Kristallammoniak zu unterscheiden, im Grunde korrekt ist, dass jedoch die von ihnen angewendete Methode zur Unterscheidung durch Reaktion der Verbindungen mit CO_2 nicht geeignet ist.^[436]

Die höherwertigen Uranhalogenide sind gegen Reduktion durch Ammoniak nicht stabil. Uranpentafluorid reagierte im Bombenrohr bei Zimmertemperatur zu vierwertigem $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4]\cdot\text{NH}_3$. Durch das bei der Reduktion entstehende Ammoniumfluorid bleibt nach dem Eindampfen der Lösung ein Pulver zurück, dessen Diffraktogramm dem von $(\text{NH}_4)_7\text{U}_6\text{F}_{31}$ entspricht. Die Struktur dieser Verbindung bleibt unbekannt. Während die thermodynamischen Endprodukte der Reaktionen von UCl_5 und UBr_5 ebenfalls die Amminkomplexe der vierwertigen Halogenide zu sein scheinen, gelang es, zwei besondere Intermediate der Reduktion zu isolieren. Die beiden dreikernigen Urankomplexe, das Bromid $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\mu\text{-N})(\text{NH}_3)_5\text{U}(\mu\text{-N})\text{U}(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_6\cdot 26\text{NH}_3$ sowie der Chloridokomplex $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\mu\text{-N})\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_3\text{U}(\mu\text{-N})\text{U}(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_6\cdot 6\text{NH}_3$, stellen Disproportionierungsprodukte der Uran(V)-Halogenide dar, wobei je ein zentrales von Ammoniak komplexiertes Uran(VI)-Kation von zwei Oktaamminuran(IV)-Kationen flankiert wird. Verbrückend wirken Nitridionen, die einen deutlich verkürzten Abstand zum mittleren Uranatom aufweisen. Diese Verbindungen wurden neben der Einkristallstrukturanalyse ausführlich, unter anderem mittels Ramanspektroskopie und quantenchemischen Rechnungen untersucht, um zu zeigen, dass es sich hierbei um Stickstoff-Analoga des Uranylkatons handelt. UCl_6 wurde ebenfalls reduziert, allerdings war die verwendete Probe offenbar nicht frei von Fluoridionen, sodass ein zum Oktaamminchloriduran(IV)-komplex analoger Fluoridokomplex in der Verbindung $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3\cdot 1.5\text{NH}_3$ kristallisierte. Ein ebenfalls entstehendes gelbes Produkt konnte nicht identifiziert werden.

Die Strukturaufklärung der Uranyl-analogen Nitridokomplexe ermöglicht nun Ungereimtheiten in einer Reihe von Verbindungen aus vorangegangenen Dissertationen des Arbeitskreises Kraus zu beseitigen. So war bei einem dreikernigen Azidochloridourankomplex in der Dissertation von *Thomas Müller* unklar, ob Oxid- oder Nitridionen als verbrückende Liganden fungieren.^[486] Aufgrund des zu den hier beschriebenen Komplexen nahezu identischen Aufbaus ist anzunehmen, dass auch in $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\mu\text{-N})\text{Cl}_{0.3}(\text{N}_3)_{0.7}(\text{NH}_3)_4\text{U}(\mu\text{-N})\text{U}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_7\cdot 10\text{NH}_3$ Nitridbrücken vorliegen und dass dieser Komplex ein weiteres Uranyl analogon darstellt. Aus teilweise hydrolysiertem Uranpentabromid entstand eine ganze Serie von abgeleiteten Hydrolyseprodukten, die in den Dissertationen von *Sebastian Baer* und *Patrick Woidy* beschrieben wurden. Auch hier lässt sich nun eindeutig zuweisen, welche verbrückenden Liganden Nitridionen darstellen. $[\text{((H}_3\text{N})}_8\text{U})(\mu\text{-N})(\text{U}(\text{NH}_3)_5)(\mu\text{-N})(\text{UO}_2(\text{NH}_3)_4)]\text{Br}_6\cdot 18\text{NH}_3$ entsteht, wenn bei dem

oben beschriebenen Disproportionierungsprodukt von UBr_5 in Ammoniak eines der flankierenden Oktaamminurankationen durch ein Tetraamminuranylkat ion ausgetauscht wird.^[403] Werden alle Uranatome durch Uranylkat ionen ersetzt, entstehen die vernetzten Komplexe $[\text{((H}_3\text{N)}_4\text{UO}_2)_2(\mu_3\text{-N)}_2(\text{UO}_2(\text{NH}_3)_2)_2]^{2+}$ sowie $[\text{((H}_3\text{N)}_4\text{UO}_2)_4(\mu_3\text{-N)}_4(\text{UO}_2)_2(\text{UO}_2(\text{NH}_3)_3)_2]^{4+}$, in denen die Nitridionen dreifach verbrückend wirken.^[447]

Der Dekaaamminkomplex von UBr_4 reagiert bereits in neutralem Ammoniak sauer und steht im Gleichgewicht mit einem einfach deprotonierten Komplex, der als Triammoniakat $[\text{U}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ kristallisiert. Eine ähnliche Reaktion dürfte auch das Urantetrachlorid eingehen, da aus diesem auch bei tiefen Temperaturen eine geringe Menge Ammoniumchlorid bei der Reaktion mit Ammoniak entsteht. Alle Uranhalogenide erleiden spätestens beim Entfernen des Ammoniaks bei Zimmertemperatur partielle Ammonolyse, wie anhand von Pulver-Röntgendiffraktogrammen der Rückstände ersichtlich war. Die weitere Deprotonierung der Amminkomplexe der Urantetrahalogenide wurde durch Zugabe von Alkalimetallamiden untersucht. Für die schlechter löslichen Uranhalogenide wurde dabei auf Reaktionen in Bombenrohren zurückgegriffen, sodass die Kristallisation beschleunigt wurde. Aufgrund der schlechten Löslichkeit und lokaler Konzentrationsunterschiede traten hierbei meist sehr heterogene Gemische vieler Verbindungen auf, von denen nur diejenigen untersucht werden konnten, die zum einen kristallisierten und zum anderen den Temperaturwechsel beim Öffnen der Bombenrohre überlebten (vgl. Abschnitt 3.1.1.1). Um die Präparation dieser stark luft- und wärmeempfindlichen Kristalle überhaupt zu ermöglichen musste eine entsprechende Apparatur entwickelt werden (Abschnitt 2.2.5). Bei geringer Konzentration von etwa 0.1 bis einem Äquivalent der Amide wurden meist grüne Kristalle und eine geringe Menge eines braunen Niederschlags erhalten. Aus UBr_4 und 0.1 Äquivalenten Kaliumamid kristallisierte der Oktaamminamidokomplex neben dem Dekaaamminkomplex. Der Rückstand enthielt Ammoniumbromid, was auf ein komplexes Säure-Base Gleichgewicht hindeutet, das dazu führt, dass die Lösung trotz des Zusatzes einer Base sauer wird. Die stabilste Spezies, die üblicherweise bei diesen Reaktionen als Hauptprodukt auftrat ist das zweikernige, dreifach amidverbrückte Komplexkation $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]^{5+}$, welches je nach Temperatur und konkreten Edukten in verschiedenen Salzen und Ammoniakaten – $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]_2\text{Cl}_{10} \cdot 8\text{NH}_3$, $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_5 \cdot 7.5\text{NH}_3$,

$[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_5 \cdot 5.43\text{NH}_3$, $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_5 \cdot 14\text{NH}_3$ und $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_5 \cdot 13\text{NH}_3$ – kristallisierte. Das Iodid bildet hier wieder die Ausnahme und ist als einzige Verbindung dieser Reihe gut löslich.

Bei höherer Amidkonzentration wurden die Produkte zunehmend schwerlöslich und heterogen. Hauptsächlich fiel ein brauner Niederschlag aus. Dennoch konnten weitere kristalline Ammonolyseprodukte charakterisiert werden. Durch Reaktion von drei Äquivalenten Kaliumamid mit UBr_4 kristallisierte die orangebraune Verbindung $[\text{U}_3(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{15}][\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{Br}_{11} \cdot 15.23(3)\text{NH}_3$, die zwei bislang unbekannte Kationen enthält. $[\text{U}_3(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{15}]^{6+}$ das die Erweiterung des zweikernigen Urankomplexes um eine Einheit im Sinne einer Kondensationsreaktion darstellt und $[\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]^{5+}$, das ein *oxolations*-analoges Produkt ist, in dem ein Tetraeder aus Urankationen um ein Nitridion koordiniert ist, dessen Kanten mit Amidionen verbrückt sind. Letzteres Kation kristallisierte auch als Iodid, $[\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\text{NH}_3)_{12}]\text{I}_5 \cdot 6\text{NH}_3$, sowie als Chlorid, dessen Kristallammoniakgehalt $[\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]^{5+}$ aufgrund ungenügender Beugungsdaten nicht bestimmt werden konnte. Darüberhinaus wurden Hinweise auf eine Fortsetzung der Kondensationsreaktion über die Bildung von kantenverknüpften Urantetraederdoppeln gefunden. Über den genauen Aufbau des entsprechenden Komplexes kann bisher nur gemutmaßt werden, da ausschließlich die Schweratompositionen bestimmt werden konnten. Ein zu den einfachen tetraedrischen Komplexen analoger Aufbau würde etwa dem Kation $[\text{U}_6(\mu\text{-NH}_2)_{12}(\mu_4\text{-N})_2(\text{NH}_3)_x]^{6+}$ entsprechen. Ab vier Äquivalenten der Alkalimetallamide fielen nur mehr braune Pulver an, welche auch über sechs Jahre nicht kristallisierten. Von den beobachteten Ammonolyseprodukten abgeleitet wäre es plausibel, dass es sich dabei nicht um Urandiimid handelt, wie von *Burk* und *Naumann* vorgeschlagen, sondern um polymere Amidnitride wechselnder Zusammensetzung. Diese reagierten mitunter stark pyrophor bis explosiv an Luft. Durch thermische Behandlung lassen diese sich in Urannitride überführen. Urantriodid legte bei der Ammonolyse ein überraschendes Verhalten an den Tag. Bis zu drei Äquivalente des Rubidiumamids lösten die bekannte Ausfällung eines braunen Niederschlags aus. Sobald jedoch ein größerer Anteil an Rubidiumamid zugegeben wurde, wurden die Rubidium-Kationen reduziert und das Uraniodid oxidiert. Treibende Kraft scheint die Bildung einer schwerlöslichen Verbindung zu sein, bei der es sich nach den gesammelten Indizien um Rubidiumhexaamidouranat(IV) handelt. Hier zeigt sich die chemische Verwandtschaft des Uran(IV)-Kations

zum Zirconium(IV)-Kation, welches ebenfalls einen Hexaamidokomplex bildet.^[482] Rubidiumhexaamidouranat(IV) reagierte an Luft mit heftigen Explosionen, die womöglich auf eine spontane Zersetzung zu Urannitrid und Rubidium bei Zufuhr von Aktivierungsenergie, zum Beispiel durch Reaktion mit Luft, zurückzuführen sind. Wahrscheinlich wird die Verbindung auch bei Behandlung der anderen schwerlöslichen Niederschläge mit einem Überschuss löslicher Alkalimetallamide zu einem gewissen Teil gebildet, weshalb diese dann pyrophor reagieren.

Nachdem in Cyanwasserstoff keine Urancyanide erhalten wurden, wurde versucht, dies durch Ligandenaustausch in flüssigem Ammoniak zu erreichen. Durch Reaktion von UCl_4 mit Kaliumcyanid im Ammoniak-Bombenrohr konnte der analog zu den entsprechenden Chlorido-, Fluorido- und Amidokomplexen koordinierte Oktaammincyanidouran(IV)-Komplex in $[\text{U}(\text{CN})(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot \text{NH}_3$ kristallisiert werden. Die Lösung von UI_4 in Ammoniak reagierte mit einem Äquivalent Kaliumcyanid zum eindimensional-unendlichen kationischen Koordinationspolymer $\{^1_{\infty}[(\text{NH}_3)_5\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_5(\text{CN})]^{4+}\}$. Wie bei der Reaktion mit Alkalimetallamiden bewirkt hier die Basizität des Kaliumcyanids, dass ein dreifach amidverbrückter Komplex entsteht. Das zudem koordinierende Cyanidion verbrückt diese Einheiten zu Ketten. In Gegenwart von vier Äquivalenten Kaliumcyanid kristallisierte bei 40°C im Bombenrohr das Iodid des Hexaammintricyanidokomplexes $[\text{U}(\text{CN})_3(\text{NH}_3)_6]\text{I}$.

Schließlich wurde auch der Einfluss der sonst penibel ausgeschlossenen Reaktionspartner Sauerstoff und Wasser untersucht. Schon eine geringe Verunreinigung eines Reaktanden mit (hydr-)oxidischen Verunreinigungen, oder unvollständiger Ausschluss von Luft führten aufgrund der Oxophilie des Urans zur bevorzugten Koordination dieser Oxidionen, sodass zum Beispiel das Ammoniakat des Chlorids eines zweikerigen oxidverbrückten Komplexes, $[(\text{NH}_3)_7\text{ClU}(\mu\text{-O})\text{UCl}(\text{NH}_3)_7]\text{Cl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$, in Form von blaugrünen Kristallen kristallisierte. Durch direkten Zusatz einiger Mikroliter Wasser lies sich diese Verbindung nicht reproduzieren, da so durch die lokal hohe Konzentration des Wassers sofort braunes Pulver – vermutlich Uranoxid – ausfiel. Durch langsame Diffusion von Wasser, erhalten durch Zersetzung von Kupfersulfat-Pentahydrat (vgl. Abschnitt 2.2.6), in eine Lösung von UI_4 , sollte dies vermieden werden. So entstand jedoch unerwartet der Uranyl(V)-Komplex $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{I} \cdot \text{NH}_3$, möglicherweise durch Freisetzung von SO_3 durch zu starkes Erhitzen des Kupfersulfats, oder auch durch eingeschleppte Luft, die die Oxidation des Urankations verursachte. Die Darstellung des gewünschten, oxidverbrückten Komplexes in Form der

Verbindung $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\mu\text{-O})\text{U}(\text{NH}_3)_8]\text{I}_6 \cdot 27\text{NH}_3$ gelang auf anderem Wege: Beim Versuch der Einführung von Sauerstoff in die Lösung durch Zersetzung von HgO mit einem Bunsenbrenner (vgl. Abschnitt 2.2.6) wurde vermutlich Ammoniak unter Bildung von Wasser oxidiert. Dass Sauerstoff nicht für diese Reaktion verantwortlich sein kann wurde gezeigt, indem gründlich mit P_4O_{10} getrockneter Sauerstoff über mehrere Stunden je in eine Lösung von UI_4 in Ammoniak, und in eine Suspension von UBr_4 eingeleitet wurde (vgl. Abschnitt 2.2.3). Überraschenderweise zeigten sich beide Verbindungen bei Temperaturen bis zum Siedepunkt des Ammoniaks völlig unreaktiv gegenüber Sauerstoff. Die in der Literatur beschriebene Reaktion zu Uranyl(VI)-Verbindungen tritt nur ein,^[487] wenn Sauerstoff gleichzeitig mit Wasser zugegen ist, wie dies beispielsweise bei Luftzutritt der Fall ist, sodass eine Reaktion nach Gleichung (4.8) ablaufen kann.



Wird hingegen Ozon eingeleitet, ist dieses auch bei -78°C in der Lage Iodid zu Iod und auch Uran entsprechend zu oxidieren. Bei dieser Reaktion trat eine große Vielfalt an Reaktionen und reversiblen Gleichgewichten auf, die weitgehend unaufgeklärt blieben. Allerdings wird dabei auch Ammoniak zu Ammoniumnitrat und Wasser oxidiert, sodass es unmöglich ist die Reaktionen unter völlig wasserfreien Bedingungen zu untersuchen.

4.5 Ausblick

Die in dieser Arbeit erhaltenen Komplexe zeigen zum Teil deutliche Analogien zu den eingangs besprochenen Komplexen des Urans und des Thoriums in Wasser (Abschnitt 4.1.2.1): So bilden Uran(III)-Kationen Nonaaquakomplexe und Nonaamminkomplexe und auch der Oktaamminchloridouran(IV)-komplex ist ein Analogon zum entsprechenden Aquakomplex. Für Uran(IV) wurden zwar nach EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen eher Nonaaquakomplexe postuliert, doch der Dekaaquathorium-Komplex ist wiederum analog zu den hier beschriebenen Dekaaamminkomplexen, mit dem Unterschied, dass diese selbst bei geringem Zusatz einer Base stabil sind, während in Wasser der Zusatz von Perchlorsäure zur Stabilisierung notwendig ist. $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4]_4$ könnte dementsprechend ein Modell für die in wässrigen Lösungen postulierten $[\text{U}_4(\text{OH})_{16}]$ -Tetramere sein, da sich Hydroxid-

und Fluoridionen in ihrem Koordinationsverhalten ähneln. Auch die zweikernigen amidverbrückten Komplexe, sowie der tetraederähnliche, nitrid-zentrierte, vierkernige Urankomplex ähnelt stark entsprechenden Thoriumkomplexen. Diese Beispiele zeigen, dass Komplexe des Ammonosystems durchaus als Modelle für Komplexe des wässrigen Systems dienen können.

Die erarbeiteten Synthesen für Uranhalogenide und deren Ammonolysereaktionen könnten auch im Hinblick auf eine Nutzung in einem geschlossenen Kernbrennstoffkreislauf untersucht werden. *Rogozkin* schrieb als Einschränkung für die Nutzung alternativer Darstellungsmethoden für UN: „*It should be kept in mind that the carbothermal method (or its variant) must be present in any closed fuel cycle for effective dry reprocessing of wastes and circulating production materials, which are best burned and converted into mixed oxides*“.^[99] Nach dem Verbrennen könnten jedoch auch durch Metathese des Uranoxids mit Aluminiumhalogeniden (oder auch durch Carbochlorierung) direkt wieder Uranhalogenide gewonnen werden, die ammonolytisch zersetzt werden könnten. Freilich müssten entsprechende Prozesse zunächst optimiert werden.

Naturgemäß verbleiben auch noch immer viele offene Fragen. Zum Beispiel stand der Abbau der Ammoniakate bei höheren Temperaturen hier nicht im Fokus. Zum Teil entstehen dabei mikrokristalline Verbindungen, die mit modernen Methoden wie der Thermogravimetrie, Synchrotronröntgenbeugung oder Neutronenbeugung untersucht werden könnten. Die meisten Verbindungen liegen nach der Zersetzung der Ammoniakate allerdings röntgenamorph vor, könnten aber möglicherweise im Ammoniakstrom getempert werden.

Unklar ist nach wie vor auch die Natur der braunen schwerlöslichen Polymerisationsprodukte. Die kristallographisch aufgeklärten Ammonolyseprodukte lassen vermuten, dass es sich um ein Amidnitrid handeln könnte. Möglicherweise liegt aber auch eine Vielzahl hochmolekularer Verbindungen mit verschiedener Zusammensetzung vor. Zur weiteren Aufklärung könnten thermogravimetrische Untersuchungen und Elementaranalysen oder zum Beispiel Elektronenbeugungsexperimente dienen. Dazu sollten Proben durch ausgiebige Extraktion von Nebenprodukten befreit werden. Auch kristallographische Untersuchungen nach kurzer Reaktionszeit und bei tiefer Temperatur könnten hier zielführend sein. Die mögliche Bildung intermediärer Amide bei tiefer Temperatur, die von *Tschirne* und *Naumann* beschrieben wurde, sollte untersucht werden. Nicht zuletzt sollte es möglich sein, im Grenzbereich kurz

vor der vollständigen Ausfällung des braunen Niederschlags weitere Nitridokomplexe zu isolieren und auf empfindlicheren Diffraktometern zu messen, da bei den hier durchgeführten Analysen häufig die zu geringe Kristallgröße ausschlaggebend für das Scheitern der Kristallstrukturbestimmung war. Eine Reindarstellung des mutmaßlichen Rubidiumhexaamidouranats sollte unbedingt versucht werden um die Struktur der Verbindung mit Neutronenbeugung aufzuklären. Auch die Reaktion mit anderen Amiden und Alkalimetallen wäre interessant – schließlich soll die Reaktion von Urantetraiodid mit Natrium und Kalium in flüssigem Ammoniak direkt zu UN führen.^[481] Die farbenfrohen Reaktionen der Uranhalogenide mit Ozon in Ammoniak könnten anhand von UV-Vis-spektrometrischen Studien untersucht werden, indem mutmaßlich stattfindende Reaktionen gezielt durchgeführt und vergleichend analysiert werden.

5 Platinmetallfluoride

5.1 Motivation und Zielsetzung

Dieser Teil der Dissertation behandelt die Synthese und Charakterisierung von Natriumhexafluoridoplatinat(IV) und Versuche zur Darstellung eines Platinoxidfluorids, die in einer neuen Synthesemethode für O_2PtF_6 resultierten.

5.1.1 Untersuchungen zu Platinoxidfluoriden

In einer Publikation über Platinfluoride erwähnte *Bartlett*, dass bei der Fluorierung von Platin in Gegenwart von Glas bei 400°C ein schwarzes PtOF_2 entstehen soll, welches ein Röntgendiffraktogramm zeigt, das dem einiger Edelmetalltrifluoride ähnlich sei (Rhomboedrisch mit $a = 5.39 \text{ \AA}$ und $\alpha = 54.7^\circ$). Als Nebenprodukt entstand ein blass braunes Pulver, das in größerer Reinheit auch bei der Fluorierung von PtO_2 erhalten wurde. *Bartlett* nahm an, dass es sich dabei um PtOF_3 handelt. Beide Produkte wurden jedoch nie ausführlicher charakterisiert.^[488] Der vorliegenden Arbeit vorausgehende Experimente zur Fluorierung von Platinoxid-Hydrat resultierten in einer kleinen Menge eines gelben feinkristallinen Rückstandes unbekannter Zusammensetzung. Ziel dieses Teils der Dissertation war es daher, die Natur dieses Rückstandes mit röntgenographischen und spektroskopischen Methoden aufzuklären und zu prüfen, ob die von *Bartlett* erwähnten oder andere Oxidfluoride aus Platinoxid-Hydrat erhalten werden.

Da wohldefiniertes Platin(IV)-Oxid, frei von Alkalimetallkationen durch Oxidation von Platin(II)-Iodid im Sauerstoff-Autoklaven unter harschen Bedingungen (bei 850°C und 500 bar) dargestellt wird,^[489] die zum Zeitpunkt der für diese Arbeit durchgeführten Experimente nicht erreichbar waren, wurde auf das verfügbare Platinoxid-Hydrat zurückgegriffen. Dabei wurde angenommen, dass vorhandenes Wasser durch die Fluorierung ohnehin ausgetrieben würde. Platinoxid-Hydrat dient vor allem als Katalysator für Hydrierungsreaktionen in der organischen Chemie. Es wird üblicherweise mit Angabe des Plattingehalts verkauft, da es sich mitnichten um eine definierte Verbindung handelt. Vielmehr besteht es aus einer schlecht charakterisierten Mischung aus PtO_2 , PtO , und vermutlich Platinhydroxiden sowie einer beträchtlichen Menge an Natrium- und geringeren Anteilen Kaliumverbindungen, die je-

doch auch durch Auskochen mit Königswasser nicht vollständig ausgewaschen werden können.^[489,490] Das Wasser in der Verbindung kann nicht durch Erhitzen vollständig entfernt werden, da sie sich vorher unter Sauerstoffabgabe zersetzt.^[489]

5.1.2 Synthese und Charakterisierung von Na_2PtF_6

Alkalimetallhexafluoridoplatinate(IV) können durch *Klemm*-Fluorierung dargestellt werden,^[491,492] aber auch andere Methoden sind gut dokumentiert (Festkörperreaktion zwischen LiF und PtF_4 ;^[493] Fluorierung des Natrium- oder Kaliumhexachloridoplatinats mit Fluor oder Bromtrifluorid;^[494–496] Reaktion von K_3PbF_7 mit Platin^[497]). Die Verbindungen lösen sich in Wasser und können so umkristallisiert werden, werden jedoch vor allem beim Erhitzen langsam hydrolysiert.^[491,496,498] In Gegenwart der schwereren Halogenwasserstoffe werden die entsprechenden Halogenidkomplexe gebildet.^[495] Von den meisten Vertretern wurden Kristallstrukturen am Einkristall mit guter Qualität bestimmt. Die schwereren Alkalimetallhexafluoridoplatinate(IV) kristallisieren im $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ -Strukturtyp (oft als K_2GeF_6 -Strukturtyp bezeichnet),^[491,499] wobei Cs_2PtF_6 auch eine zweite, im K_2PtCl_6 -Strukturtyp kristallisierende Modifikation aufweist.^[492] Die Struktur von Li_2PtF_6 wurde ebenso wie die von Na_2PtF_6 durch Vergleiche der Molvolumina und der Gitterparameter dem Na_2SiF_6 -Strukturtyp zugeordnet.^[500] 2014 wurde die Struktur von Li_2PtF_6 allerdings abweichend als Vertreter des Trirutil-, oder Ta_2FeO_6 -Strukturtyps neu bestimmt.^[493] Erstaunlicherweise fällt das Na_2PtF_6 aus der Reihe. Zwar wurden Pulver-Röntgendiffraktogramme dieser Verbindung mit $a = 9.41$ und $c = 5.16 \text{ \AA}$ indiziert und eine Isotypie zu Na_2SiF_6 festgestellt,^[496] aber es liegen keine Einkristallstrukturdaten vor. Insbesondere in Anbetracht der Neubestimmung der Li_2PtF_6 -Struktur ist es fraglich, ob auch die Na_2PtF_6 -Struktur dem falschen Strukturtypen zugeordnet wurde. Ein weiteres Ziel dieses Teils der Dissertation war es daher, Na_2PtF_6 zu synthetisieren und Einkristalle zur Kristallstrukturbestimmung zu züchten.

5.2 Kumulativer Teil

5.2.1 Na₂PtF₆, its Crystal Structure, Characterization, and Ammonolysis to [Na(NH₃)₃]₂[PtF₆]

Stefan S. Rudel, Thomas G. Müller, and Florian Kraus

Z. Anorg. Allg. Chem. **2015**, *641*, (2), 298–303.

DOI: 10.1002/zaac.201400477, siehe Abschnitt 7.9

Natriumhexafluoridoplatinat(IV), Na₂PtF₆, wurde durch *Klemm*-Fluorierung einer Mischung von NaCl und (NH₄)₂PtCl₆ im Fluorofen synthetisiert. Durch Sintern eines Presslings in einer Platinampulle wurden Einkristalle gezüchtet, und die Struktur der Verbindung mittels Einkristall-Röntgenbeugung aufgeklärt. Die weitere Charakterisierung erfolgte anhand der Pulver-Röntgendiffraktometrie und der Infrarotspektroskopie. Das Hydrolyseverhalten von Na₂PtF₆ wurde mit der Reaktion in flüssigem Ammoniak verglichen. Dabei zeigte sich, dass in Wasser die Pt–F-Bindung langsam solvolytisch gespalten wird, während in Ammoniak unter den angewendeten Bedingungen solvatisierte PtF₆²⁻-Ionen erhalten bleiben.

Beiträge der Autoren:

S. S. Rudel erarbeitete die Synthese- und Kristallisationsmethode für Na₂PtF₆, bestimmte die Kristallstruktur und führte Hydrolyseversuche durch. T. Müller untersuchte die Reaktion von Na₂PtF₆ mit Ammoniak. S. S. Rudel verfasste das Manuskript mit Ausnahme der Teile, die die Reaktion mit Ammoniak betreffen. Diese wurden von T. Müller verfasst. F. Kraus leitete das Projekt und half insbesondere bei kristallographischen Fragestellungen.

5.2.2 A Facile Synthesis of Pure O₂PtF₆

Stefan S. Rudel and Florian Kraus

Z. Anorg. Allg. Chem **2015**, *641*, (14), 2404–2407.

DOI: 10.1002/zaac.201500616, siehe Abschnitt 7.10

Die Fluorierung von Platinoxid-Hydrat im Fluorstrom bei 400 °C führte zur Bildung eines natriumhaltigen gelben Rückstandes und einer flüchtigen Verbindung, die sich am Deckel des Fluorofens abschied. Um diese flüchtige Verbindung zu isolieren, wurde ein Kühlfinger entwickelt, der den Deckel des Fluorofens ersetzt und die Resublimation aus einem Fluorstrom ermöglicht. Mit einem austauschbaren Überzug und einer passend zum Fluorofen gestalteten Transferapparatur, ermöglicht dieser Kühlfinger den Transfer überaus luftempfindlicher Verbindungen für weitere Analysen. Die flüchtige Verbindung stellte sich als O₂PtF₆ heraus, welches durch Röntgenbeugung, IR- und Ramanspektroskopie charakterisiert wurde. Es scheidet sich mit der erarbeiteten Synthesemethode in Form kleiner Einkristalle ab. Einkristalle für Röntgenbeugungsexperimente konnten zuvor durch *Graudejus* und *Müller* nur experimentell aufwendig durch Synthese im Autoklaven bei 400 °C und 300 bar gezüchtet werden.

Anhand des Pulverdiffraktogramms des gelben Rückstandes aus der Fluorierung von Platinoxid-Hydrat wurde dieser als Na₂PtF₆ identifiziert. Bei der angewendeten Temperatur von 400 °C reagieren vorhandene natriumhaltige Verbindungen mit O₂PtF₆ unter Bildung von Na₂PtF₆, welches nicht flüchtig ist. Alles übrige O₂PtF₆ entweicht aus der Reaktionsmischung und scheidet sich am Kühlfinger ab. Selbst durch mehrfaches Auskochen des Platinoxid-Hydrats mit Königswasser konnte die Verunreinigung nicht entfernt werden, wenngleich Bestandteile in Lösung gingen. Im Rückstand der Waschlösung konnten NaCl, Na₂PtCl₆·6H₂O und K₂PtCl₆ in Form von Einkristallen nachgewiesen werden.

Beiträge der Autoren:

F. Kraus führte initiale Versuche zur Fluorierung von Platinoxidhydrat durch. S. S. Rudel entwickelte den Kühlfinger und Arbeitsmethoden zur Resublimation von O_2PtF_6 und charakterisierte diese Verbindung. S. S. Rudel verfasste das Manuskript in Absprache mit F. Kraus.

5.3 Nicht publizierte Ergebnisse zu Platinfluoriden

5.3.1 Experimentalteil

5.3.1.1 Fluorierung von Platinoxidhydrat

Wird Platinoxidhydrat in einem Korundschißchen im Fluorofen mit installiertem Kühlfinger mit Korundüberzug langsam aufgeheizt, tritt ab etwa 250°C eine sichtbare Reaktion ein und das vormals braune Pulver wird ockerfarben, während sich am Kühlfinger O_2PtF_6 in dünner Schicht rot und in dicker Schicht schwarz erscheinend abscheidet. Bei 275°C verläuft die Reaktion zügiger, bis diese schließlich zum Erliegen kommt. Wird die Temperatur auf 300°C erhöht, ändert sich die Farbe des Rückstandes im Schißchen zu Rapsgelb und weiteres O_2PtF_6 wird abgeschieden. Die bei 275°C als Rückstand gebildete Substanz wird im Folgenden als Verbindung **1** bezeichnet, die rapsgelbe Substanz als Verbindung **2**. Letztere ist stark hydrolyseempfindlich und wird an Luft schlagartig braun, lässt sich aber wieder zur rapsgelben Verbindung fluorieren.

Bei Fluorierung von 100 mg Platinoxidhydrat konnten beispielsweise 59 mg phasenreines O_2PtF_6 vom Kühlfinger entfernt werden (verlustbehaftet, da O_2PtF_6 sehr fest an Korund haftet), während 31 mg von Verbindung **1** im Schißchen verblieben. Nach weiterer Fluorierung, waren nur mehr 15 mg von Verbindung **2** übrig. Aufgrund des schweren Schißchens ist hier allerdings der Wägefehler relativ groß. EDX-Analysen verschiedener Proben von Verbindung **1** ergaben einen Gehalt von (45.6 bis 47.7% O,) 26.6 bis 29.1% F, 18.8 bis 19.1% Pt und 6.6% Na (Der ebenfalls vom Gerät ausgegebene Gehalt von 3.8% S kommt vermutlich durch falsche Zuordnung der Pt- M_γ -Linie ($\lambda = 2.332$) als S- K_α -Linie ($\lambda = 2.308$) zustande und wurde daher zum Wert für Platin addiert). EDX-Analysen von Verbindung **2** wiesen auf 60.9 bis 62.5% F, 18.6 bis 17.4% Na, und 20.0 bis 20.5% Pt hin (alle Angaben in Atomprozent). Die rapsgelbe Verbindung löste sich weitgehend in verdünnter Salzsäure zu einer gelben Lösung, aus der beim Einengen $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristallisierte. Während das Pulver-Röntgendiffraktogramm von Verbindung **1** einen hohen Untergrund und breite Reflexe aufweist (Abbildung 5.2), zeigt das Diffraktogramm von Verbindung **2** scharfe intensive Reflexe mit deutlich anderer Lage (Abbildung 5.1).

5.3.1.2 Fluorierung von Verbindung 1

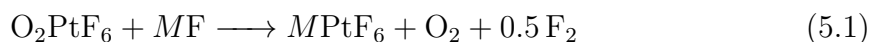
76 mg von Verbindung **1** wurden bei 450 °C fluoriert, wobei sich ein stechend riechender, an Luft zerfließender, roter Belag am Fluorofendeckel abschied. Im Schiffchen verblieben 22.5 mg Na₂PtF₆ (entspricht 53.5 mg flüchtiger Anteil in Verbindung **1**).

5.3.1.3 Tempern von Verbindung 1

Je 18 mg von Verbindung **1** wurden in Platinampullen unter Argon eingeschweißt und bei 400 beziehungsweise bei 500 °C für eine Woche getempert und anschließend abgeschreckt. Von ersterer Probe wurden 14.4 mg eines braunen Pulvers erhalten, während zweite Probe aus 13 mg eines braunen fest gesinterten Pulvers und metallischen Flittern bestand. Außerdem war die Ampullenwand mit einer rötlich-braunen Substanz belegt, von der jedoch nicht genug für eine Analyse entnommen werden konnte. Von beiden Proben wurden Pulver-Röntgendiffraktogramme aufgenommen (Abbildung 5.3)

5.3.1.4 Reaktionen von O₂PtF₆ mit Alkalimetallfluoriden

Um die mutmaßlich bei der Fluorierung von unreinem Platinoxidhydrat ablaufenden Reaktionen isoliert zu betrachten, wurde O₂PtF₆ mit verschiedenen fein zerriebenen Alkalimetallfluoriden in Platinampullen gemäß Gleichung (5.1) für je eine Woche zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.



Nach der Reaktion waren die Ampullen prall aufgeblasen. Reaktion **a** mit Natriumfluorid ergab 25 mg eines signalgelben Pulvers, das auch die gesamte Ampullenwand bedeckte. Das Röntgendiffraktogramm (Abbildung 5.4) entsprach im Wesentlichen einer Mischung aus Na₂PtF₆, und den beiden unbekanntem Verbindungen **1** und **2**. Die Oberfläche der Ampulle war nach der Reinigung matt und deutlich angegriffen. Für Reaktion **b** wurde das Produkt von **a** mit einem weiteren Äquivalent O₂PtF₆ umgesetzt, um Na₂PtF₆ und andere potentiell fluorierbare Verbindungen zu oxidieren. Das Produkt war orangefarben mit gelben Anteilen auf der Oberfläche, die wie zuvor auch die Ampullenwand bedeckten, jedoch war, wie bei allen weiteren Versuchen die Ampulle nicht merklich angegriffen. Nach dem Röntgendiffraktogramm (Abbildung 5.4) enthält das Produkt kaum Na₂PtF₆ und auch der Gehalt an Verbindung **2** erscheint

Tabelle 5.1. Reaktionen von O_2PtF_6 mit verschiedenen Alkalimetallfluoriden

Nr.	$m(\text{O}_2\text{PtF}_6)$	$m(\text{Reaktand 2})$	$T/^\circ\text{C}$	$\text{Ausbeute}_{\text{theo}}$
a	42.6 mg (0.125 mmol)	5.2 mg NaF (0.125 mmol)	275	41.5 mg NaPtF_6
b	24.0 mg (0.075 mmol)	23.4 mg Produkt a	275	
c	42.6 mg (0.125 mmol)	5.2 mg NaF (0.125 mmol)	300	41.5 mg NaPtF_6
d	29.3 mg (0.086 mmol)	5.0 mg KF (0.086 mmol)	275	29.9 mg KPtF_6
e	26.3 mg (0.077 mmol)	8.0 mg RbF (0.077 mmol)	275	30.4 mg RbPtF_6
f	22.5 mg (0.066 mmol)	10.0 mg CsF (0.066 mmol)	250	29.2 mg CsPtF_6
g	22.5 mg (0.066 mmol)	Produkt f	250	

reduziert, dafür gewinnen einige Reflexe von Verbindung **1** an Intensität. Reaktion **c**, bei höherer Temperatur, ergab ein orangefarbenes Pulver sowie einen gelben Belag auf der Ampullenwand. Das Röntgendiffraktogramm (Abbildung 5.4) ähnelt dem von **a** mit deutlich geringerem Gehalt an Verbindung **2**.

Mit Kaliumfluorid (**d**) wurden 25.2 mg eines orangefarbenen festgebackenen Pulvers erhalten, das nach dem Röntgendiffraktogramm (Abbildung 5.5) aus K_2PtF_6 , möglicherweise KPtF_6 , sowie als Hauptbestandteil aus einer unbekanntenen Phase besteht. Reaktion **e** hingegen ergab 26.8 mg eines gelben kristallin aussehenden Pulvers, dessen Diffraktogramm (Abbildung 5.6) dem von KPtF_6 ähnelt. Reaktion **f** resultierte schließlich hauptsächlich in orangegelbem Pulver, dessen Diffraktogramm (Abbildung 5.7) auf Cs_2PtF_6 hinwies. Nach Reaktion mit einem weiteren Äquivalent O_2PtF_6 (**g**) wurde ein orangefarbenes klumpiges Pulver mit einem sehr reflexreichen Pulver-Röntgendiffraktogramm (Abbildung 5.7) erhalten.

5.3.1.5 Löslichkeitsversuche

Je 12 mg O_2PtF_6 wurden in zwei FEP-Röhrchen (4 mm Querschnitt) gefüllt und jeweils etwa ein Milliliter HF beziehungsweise IF_5 aufkondensiert. Mit HF bildete sich eine schwach gelbe Lösung, unter der sich der schlecht lösliche rote Feststoff augenscheinlich auch über einige Tage nicht veränderte. Mit IF_5 hingegen setzte beim

Auftauen sofort eine starke Gasentwicklung ein und es bildete sich eine tiefrote, fast schwarz aussehende Lösung. Nach einem Tag verblieb eine gelborangefarbene Lösung und ein dunkelroter Bodensatz, der nicht weiter untersucht wurde.

5.3.2 Diskussion

5.3.2.1 Rückstand der Fluorierung von Platinoxidhydrat: NaPtF_6

Da die Proben des Rückstandes der Fluorierung von Platinoxidhydrat vor der EDX-Analyse hydrolysierten, sind die Angaben zu Sauerstoff- und Fluorgehalt unbrauchbar. Das Verhältnis der Metallgehalte zueinander sollte jedoch aussagekräftig sein, sofern es sich bei den Proben um annähernd reine Verbindungen handelt. Verbindung **1** besteht demnach aus Natrium und Platin etwa im Verhältnis 1:3 und Verbindung **2** im Verhältnis 1:1. Die Reaktionen der Alkalimetallfluoride mit O_2PtF_6 zeigen ferner, dass die Beugungsbilder der Verbindungen **1** und **2** nur mit NaF, nicht aber mit den schwereren Alkalimetallfluoriden reproduziert werden. Es ist also davon auszugehen, dass Natriumionen zur Bildung dieser Verbindungen benötigt werden und dass es sich nicht um kristalline Platinoxide, oder Platinoxidfluoride handelt. Das Diffraktogramm von Verbindung **2** konnte mit einer Elementarzelle der hexagonalen Kristallfamilie mit $a = 5.26$, $b = 5.26$, $c = 14.75 \text{ \AA}$ und $V = 353.5 \text{ \AA}^3$ indiziert werden, was der Elementarzelle von CaPtF_6 entspricht.^[501] Verbindung **2** ist damit auch isotyp zu LiPtF_6 , welches im LiSbF_6 -Strukturtyp kristallisiert.^[502] Die verfeinerten Gitterparameter betragen $a = 5.2619(2)$, $c = 14.7362(8) \text{ \AA}$ und $V = 353.34(2) \text{ \AA}^3$. In Verbindung mit den zuvor aufgeführten Daten ist klar, dass es sich hierbei um NaPtF_6 handeln muss. Dafür spricht ferner, dass die Verbindung sich in Salzsäure löst und $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bildet. Es gelang nicht, NaPtF_6 auf dem Weg einer Festkörperreaktion in Platinampullen rein darzustellen. Die reinste Probe wurde aus dem Rückstand der Fluorierung von natriumhaltigen Platinoxidfluorid erhalten, wobei auch darin ein geringer Anteil an Verbindung **1** enthalten ist. Da sich die Reflexe zum Teil überlagern, war es nicht möglich die Struktur von NaPtF_6 anhand des erhaltenen Pulverdiffraktogramms zu verfeinern.

Das Röntgendiffraktogramm von Verbindung **1** (Abbildung 5.2) konnte bei Vernachlässigung eines schwachen Reflexes bei $19^\circ 2\theta$ mit einer Elementarzelle des monoklinen Kristallsystems indiziert werden. Nach *Le-Bail*-Anpassung ergaben sich die verfeinerten Gitterparameter $a = 9.8506(7)$, $b = 5.0040(4)$, $c = 6.6082(6) \text{ \AA}$, $\beta =$

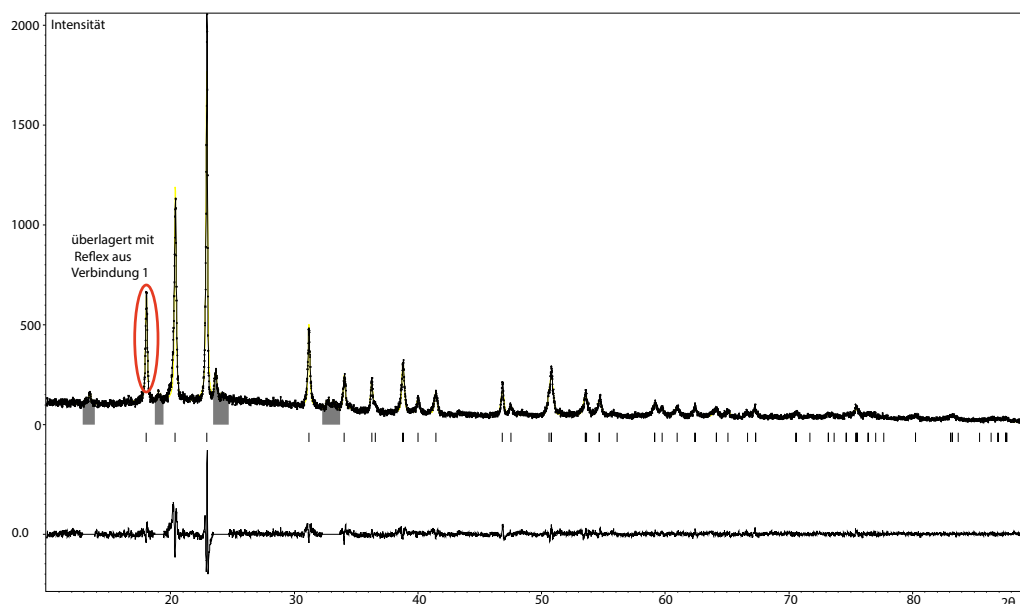


Abbildung 5.1. Pulver-Röntgendiffraktogramm von Verbindung **2**: NaPtF_6 . $\text{Cu-K}\alpha_1$, 0.2 mm-Kapillare. Schwarze Kreuze stellen die gemessenen Daten dar und die gelbe Linie die *Le-Bail*-Anpassung. Grau hinterlegt sind Bereiche mit Reflexen von Verbindung **1**, die von der Anpassung ausgenommen wurden. Senkrechte Striche deuten die Reflexlagen der CaPtF_6 -Struktur an.^[501] Darunter ist der Differenzplot gezeigt. Der rot eingekreiste Reflex überlagert exakt mit einem Fremdreiflex von Verbindung **1**. Profil *R*-Werte: $R_p = 9.96\%$, $wR_p = 12.92\%$, $GOF = 1.17$. Die verfeinerten Gitterparameter von NaPtF_6 sind $a = 5.2619(2)$, $c = 14.7362(8)$ Å und $V = 353.34(2)$ Å³.

94.907(5)° und $V = 324.54(6)$ Å³. Durch Betrachtung der Auslöschungsbedingungen wurden zwei mögliche Raumgruppen, $P2_1/m$ oder $P2/m$, ermittelt. Gegen die Schraubenachse verstoßen nur zwei (vernachlässigbar) schwache Reflexe. Eine Strukturlösung gelang jedoch nicht.

Abbildung 5.3 zeigt das Pulverdiffraktogramm nach dem Tempern von Verbindung **1** bei 400 °C unter Argon. Klar ersichtlich ist das Reflexmuster von Verbindung **1** weiterhin vorhanden, allerdings erscheinen zusätzlich Reflexe des elementaren Platins. Ein einzelner Reflex bei etwa 20.4° 2θ liegt an der Stelle des stärksten Reflexes von PtF_4 ,^[503] welches ein plausibles Zersetzungsprodukt darstellt und für den roten Belag auf der Ampullenwand verantwortlich sein könnte, da es bei 300 °C flüchtig ist.^[488] Bei 500 °C wird die Probe offenbar vollständig zersetzt und das Diffraktogramm enthält nur noch Reflexe des elementaren Platins.

Durch Reaktion von O_2PtF_6 mit NaF entsteht bei 275 °C ein Gemisch aus Na_2PtF_6 , Verbindung **1** und NaPtF_6 als Hauptkomponente, dessen Zusammensetzung sich bei Zusatz weiteren Dioxygenylhexafluoridoplatinats hin zu Verbindung **1** und NaPtF_6

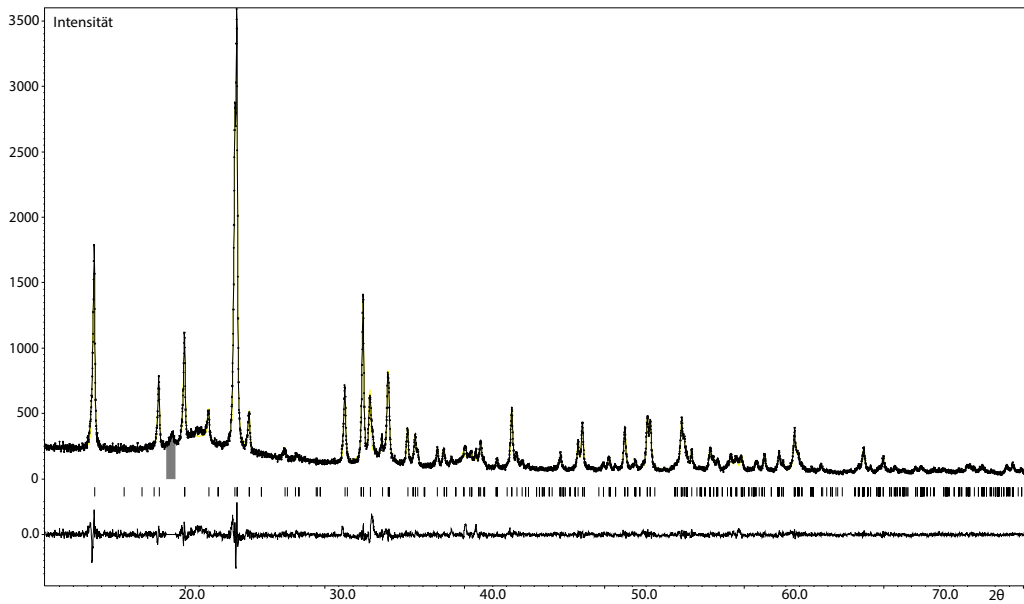


Abbildung 5.2. Pulver-Röntgendiffraktogramm von Verbindung 1. Cu- $K_{\alpha 1}$, 0.2 mm-Kapillare. Schwarze Kreuze stellen die gemessenen Daten dar und die gelbe Linie die *Le-Bail*-Anpassung. Ein nicht indizierter Reflex der von der Anpassung ausgenommen wurde, ist grau hinterlegt. Senkrechte Striche deuten die indizierten Reflexlagen an. Darunter ist der Differenzplot gezeigt. Profil R -Werte: $GOF = 1.19$ $R_p = 6.48$ $wR_p = 8.84$. Die verfeinerten Gitterparameter sind $a = 9.8506(7)$, $b = 5.0040(4)$, $c = 6.6082(6)$ Å, $\beta = 94.907(5)^\circ$ und $V = 324.54(6)$ Å³.

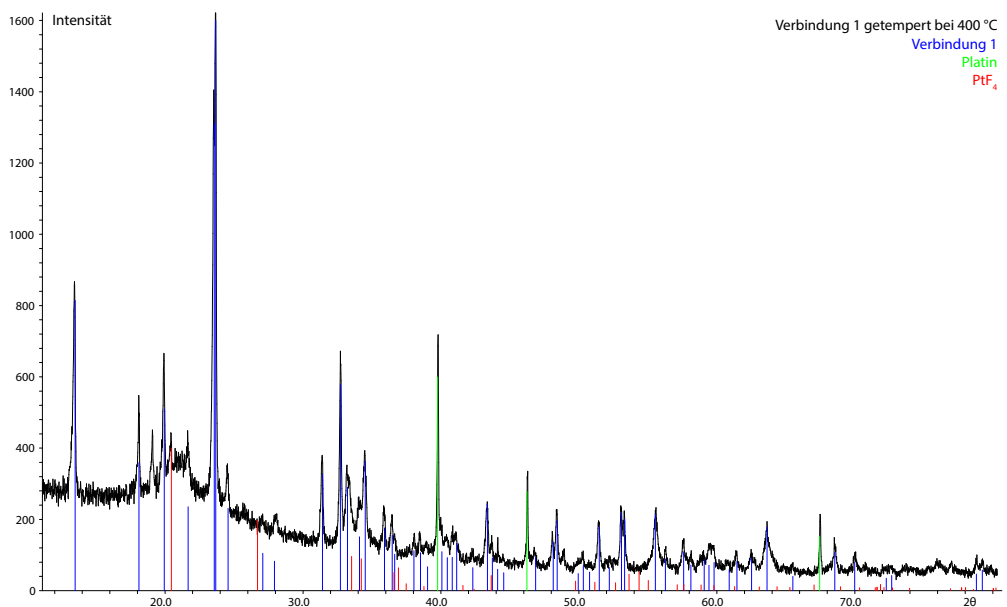


Abbildung 5.3. Pulver-Röntgendiffraktogramm von Verbindung 1 nach dem Tempern bei 400 °C unter Argon. Cu- $K_{\alpha 1}$, 0.2 mm-Kapillare. Blaue Striche markieren die Lage der indizierten Reflexe von Verbindung 1, grüne Striche markieren die Reflexlagen des Platins und rote die von PtF₄.^[503]

verschiebt. Die Durchführung der Reaktion von O_2PtF_6 mit NaF bei 300°C scheint den Gehalt an Verbindung **1** relativ wenig zu beeinflussen, aber Na_2PtF_6 wird gegenüber NaPtF_6 bevorzugt gebildet (Abbildung 5.4). Anders verhält es sich bei einem großen Angebot an Fluor und Platin beim Erhitzen von verunreinigtem Platinoxidhydrat in einer 10%-igen Fluoratmosfera. Hier entsteht erst bei 450°C Na_2PtF_6 . Es ist denkbar, dass beim Schritt von NaPtF_6 zu Na_2PtF_6 gemäß Gleichung (5.2) PtF_6 frei wird, welches sofort mit der Platinampulle reagiert, aber im Fluorstrom hinreichend stabil ist. Die Disproportionierungsreaktion von Platin(V)-fluorid beim Erhitzen, hin zu PtF_4 und PtF_6 ist bekannt.^[488]



Solange noch sauerstoffhaltige Verbindungen anwesend sind, kann PtF_6 zu O_2PtF_6 reagieren. Überschüssiges PtF_6 könnte als Gas ausgetragen werden, das dann zum Beispiel am Deckel des Fluorofens abreagiert. Da beim Fluorieren von Verbindung **1** bei 300°C weiteres O_2PtF_6 entsteht, ist davon auszugehen, dass diese Verbindung Sauerstoffatome enthält. *Müller und Graudejus* merkten an, dass bei der Synthese von O_2PtF_6 im Autoklaven, rotes $\text{O}_2^+[\text{Pt}_2\text{F}_{11}]^-$ entstünde. Dieses soll eckenverknüpfte Oktaederdoppel bilden und in der Raumgruppe $Pccn - D_{2h}^{10}$ mit $a = 9.481$, $b = 8.455$, $c = 10.049 \text{ \AA}$ und $Z = 4$ kristallisieren, allerdings wurden nie weitere Angaben dazu publiziert.^[504] Es wäre denkbar, dass Verbindung **1** ein Oxidofluoridoplatinat mit ähnlichem Aufbau ist. Möglicherweise ist sogar die intermediäre Bildung dieser Verbindung, die dann durch Disproportionierung PtF_6 abspalten kann, der Grund warum Platinoxidhydrat unter vergleichsweise milden Bedingungen zu O_2PtF_6 reagiert. Um dies zu überprüfen müssten Vergleichsexperimente mit natriumfreiem PtO_2 durchgeführt werden.

5.3.2.2 Weitere Fluoridoplatinate

Bartlett und *Lohmann* erhielten KPtF_6 neben K_2PtF_6 und KF als Produkt der Reaktion von KF mit darüber sublimierendem O_2PtF_6 .^[308] Bei dem hier durchgeführten Versuch in einer Platinampulle wurde ebenfalls K_2PtF_6 erhalten. Das Pulver-Röntgendiffraktogramm in Abbildung 5.5, lässt sich jedoch nicht recht mit dem für KPtF_6 berichteten Beugungsbild zur Deckung bringen und außerdem tritt eine Vielzahl weiterer intensiver Reflexe auf, die nicht zugeordnet werden konnten. Es handelt

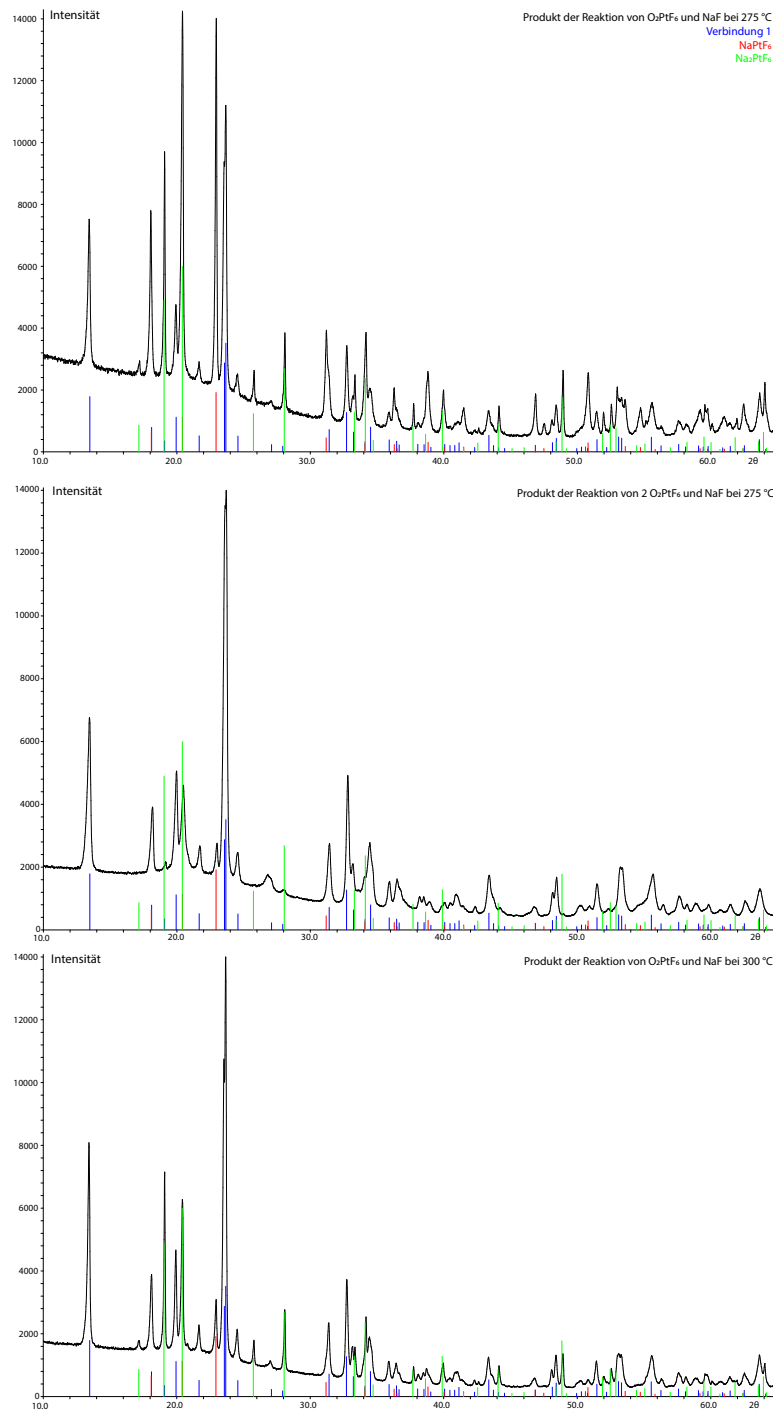


Abbildung 5.4. Pulver-Röntgendiffraktogramme der Produkte der Reaktion von O₂PtF₆ mit NaF. Cu-K_{α1}, 0.2 mm-Kapillare. Oben: Verhältnis (O₂PtF₆:NaF) 1:1 bei 275 °C, Mitte: Verhältnis 2:1 bei 275 °C, Unten: Verhältnis 1:1 bei 300 °C. Blaue Striche markieren die Lage der indizierten Reflexe von Verbindung 1, grüne Striche markieren die Reflexlagen von Na₂PtF₆ und rote die von NaPtF₆. Für bessere Vergleichbarkeit sind alle Diffraktogramme auf die gleiche Intensität skaliert.

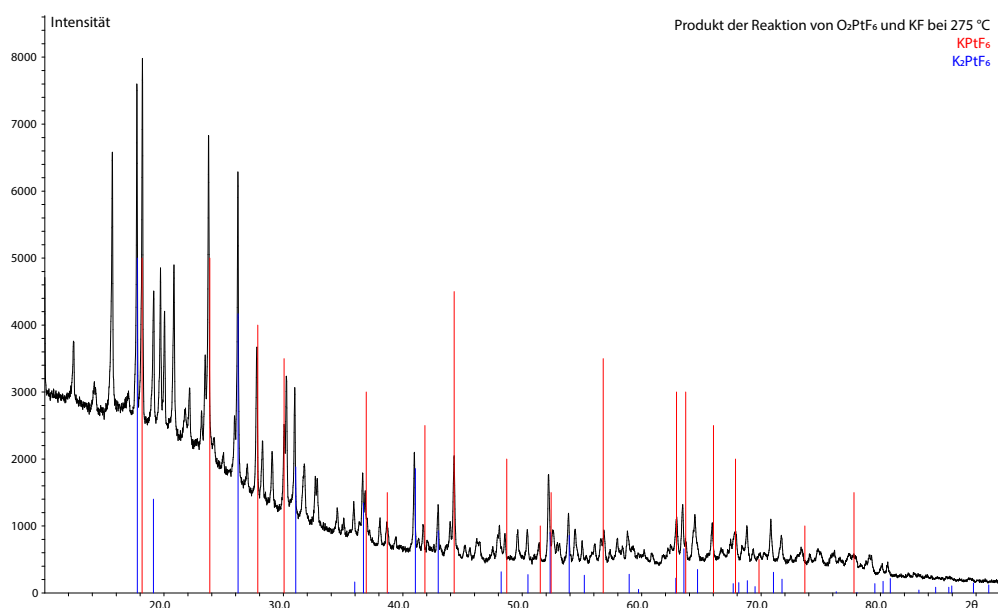


Abbildung 5.5. Pulver-Röntgendiffraktogramm der Produkte der Reaktion von O_2PtF_6 mit KF bei 275 °C im Verhältnis 1:1. Cu- $K_{\alpha 1}$, 0.2 mm-Kapillare. Rote Striche markieren die Reflexlagen von KPtF_6 ,^[308] blaue Striche markieren die Reflexlagen von K_2PtF_6 .^[499]

sich weder um bekannte Platinoxide, Platinfluoride oder KF, noch um O_2PtF_6 oder andere bekannte komplexe Fluoridoplatinate.

Das Röntgendiffraktogramm des Produkts der Reaktion von RbF mit O_2PtF_6 ähnelt stark dem Beugungsbild von KPtF_6 und konnte mit einer Elementarzelle der hexagonalen Kristallfamilie mit den Gitterparametern $a = 7.6220$ und $c = 7.6479$ Å indiziert werden. Eine *Le-Bail*-Anpassung unter Ausschluss zahlreicher kleiner Reflexe, die unter anderem Rb_2PtF_6 zugeordnet werden können, ergab die verfeinerten Gitterparameter $a = 7.6292(3)$, $c = 7.6529(4)$ Å und $V = 385.76(3)$ Å³ (Abbildung 5.6). Eine stabile Verfeinerung der Struktur mit den für KPtF_6 publizierten Atomkoordinaten und Rubidiumatomen an Stelle der Kaliumatome, gelang nicht.^[308]

Die Reaktion von CsF mit O_2PtF_6 lieferte zunächst hauptsächlich Cs_2PtF_6 (Abbildung 5.7) mit geringen Anteilen einer unbekanntes Fremdphase. Nach Zusatz eines zweiten Äquivalents O_2PtF_6 liegen im Pulver-Röntgendiffraktogramm zahlreiche Reflexe vor (Abbildung 5.7), die nicht zugeordnet werden konnten. Es handelt sich weder um bekannte Platinoxide, Platinfluoride oder CsF, noch um O_2PtF_6 oder andere bekannte komplexe Fluoridoplatinate.

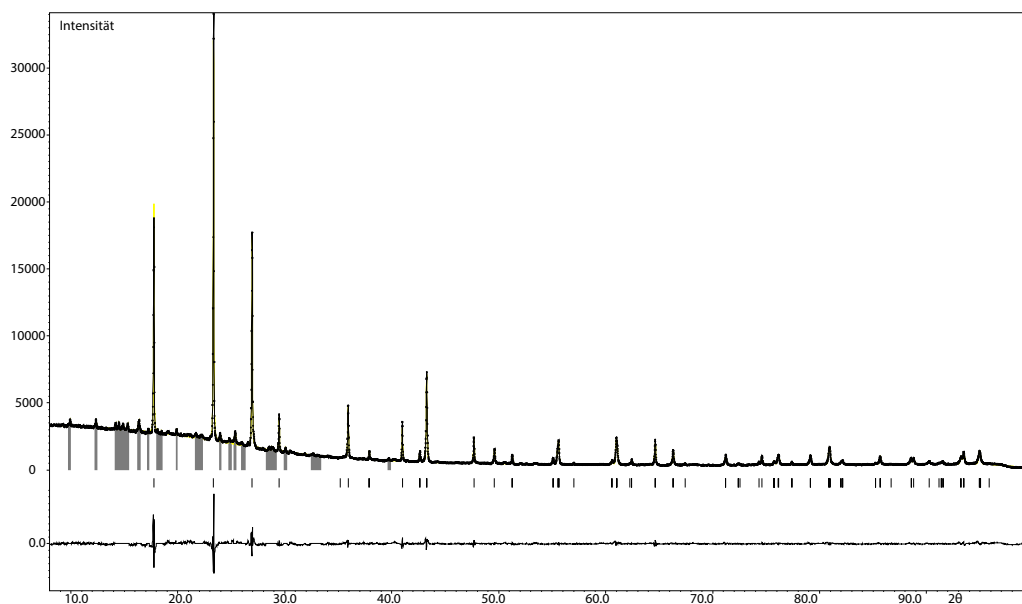


Abbildung 5.6. Pulver-Röntgendiffraktogramm von RbPtF_6 . $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$, 0.2 mm-Kapillare. Schwarze Kreuze stellen die gemessenen Daten dar und die gelbe Linie die *Le-Bail*-Anpassung. Grau hinterlegt sind Bereiche mit Fremdrelexen, die von der Anpassung ausgenommen wurden (zum Teil von Rb_2PtF_6). Senkrechte Striche markieren die Lage der indizierten Reflexe. Darunter ist der Differenzplot gezeigt. Profil *R*-Werte: $R_p = 4.35\%$, $wR_p = 6.39\%$, $GOF = 2.05$. Die verfeinerten Gitterparameter von NaPtF_6 sind $a = 7.6292(3)$, $c = 7.6529(4)$ Å und $V = 385.76(3)$ Å³.

5.3.2.3 Lösungsversuche mit O_2PtF_6

Die Löslichkeitsversuche zeigten, dass O_2PtF_6 in IF_5 zwar sehr gut löslich ist, jedoch auch unter Gasentwicklung reagiert. Bartlett beschrieb die Bildung eines Addukts $\text{IF}_5 \cdot \text{PtF}_5$,^[308] das jedoch vermutlich eher ein Salz, $\text{IF}_4^+ \text{PtF}_6^-$ darstellt. Die Lösung ist dennoch zur Synthese von Hexafluoridoplatinat(V)-salzen geeignet. In HF ist O_2PtF_6 dagegen nur wenig löslich, allerdings reagiert es auch nicht direkt und lässt sich einfacher entfernen als IF_5 , so dass dieses möglicherweise besser als Lösungsmittel geeignet ist. Zum Zeitpunkt dieser Experimente standen keine Möglichkeiten zum Dekantieren oder Filtrieren von Fluorwasserstofflösungen zur Verfügung, weshalb keine weiteren Experimente in dieser Richtung unternommen wurden.

5.3 Nicht publizierte Ergebnisse zu Platinfluoriden

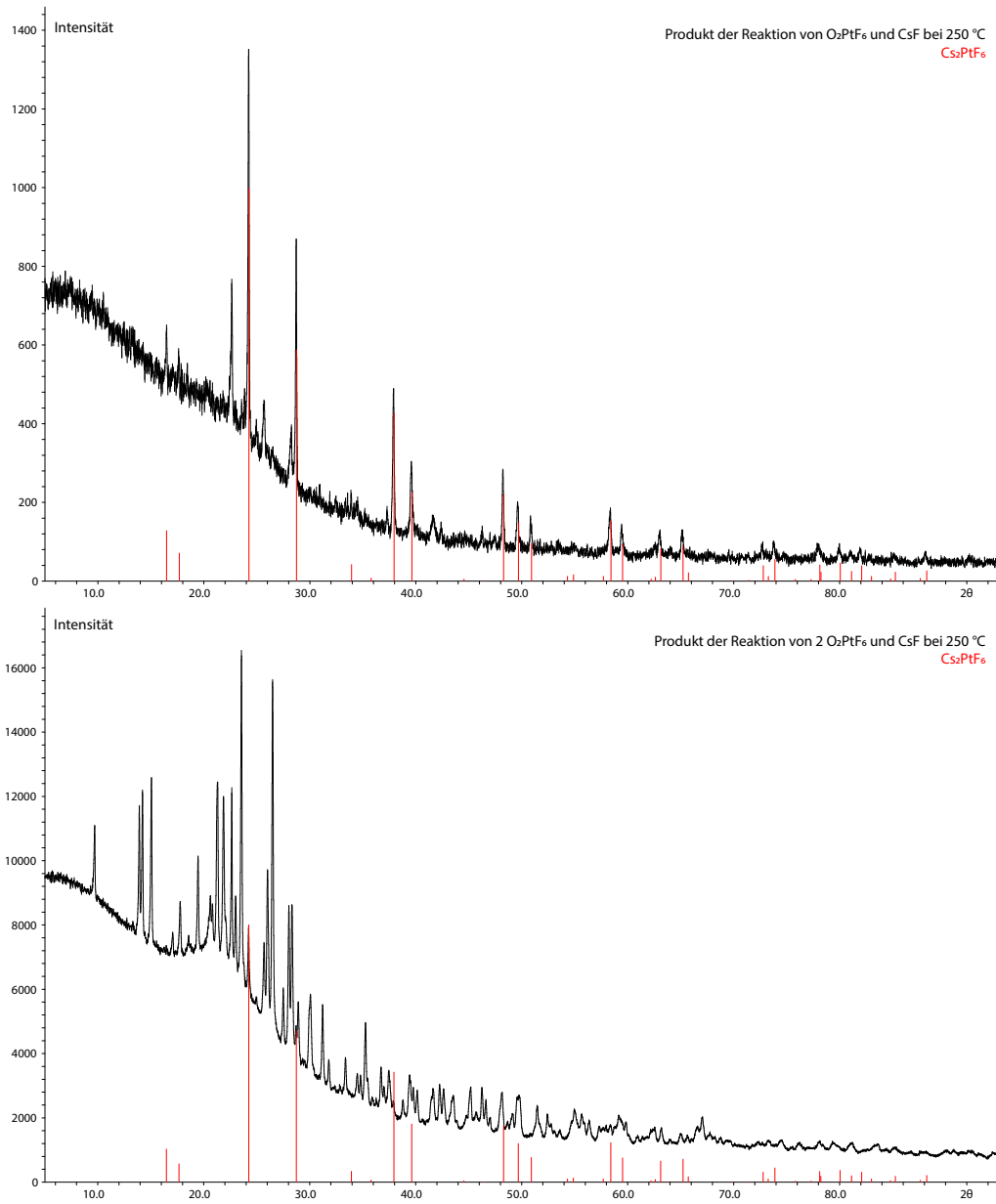


Abbildung 5.7. Pulver-Röntgendiffraktogramme der Produkte der Reaktion von O₂PtF₆ mit CsF. Cu-K_{α1}, 0,2 mm-Kapillare. Oben: Verhältnis (O₂PtF₆:CsF) 1:1 bei 250 °C, Unten: Verhältnis 2:1 bei 250 °C. Rote Striche markieren die Reflexlagen von Cs₂PtF₆.^[491]

5.4 Zusammenfassung und Ausblick

Ein Nachweis der von *Bartlett* beschriebenen Oxidfluoride, konnte nicht erbracht werden. Jedoch wurde auf Basis der Fluorierung von Platinoxidhydrat eine neue Methode zur Darstellung des Dioxygenylhexafluoridoplatinats, O_2PtF_6 , entwickelt. Im Rückstand dieser Fluorierungsreaktion wurde das aus Verunreinigungen gebildete und bisher unbekannte Natriumhexafluoridoplatinat(V), $NaPtF_6$ entdeckt. Bei höherer Temperatur reagierte dieses zu Na_2PtF_6 , welches erstmals strukturell charakterisiert werden konnte. Eine dritte, bei tieferer Temperatur entstehende Verbindung konnte nicht identifiziert werden, jedoch sprechen mehrere Indizien dafür, dass es sich auch hierbei um eine natriumhaltige Platinverbindung handelt und nicht etwa um ein Platinoxidfluorid. Dass beim Erhöhen der Fluorierungstemperatur weiteres O_2PtF_6 entsteht, könnte jedoch auf die Anwesenheit von Sauerstoff in dieser Verbindung hinweisen. Eine Durchführung der Experimente in deutlich größerem Maßstab könnte eine zuverlässige Bestimmung des Fluor- und Sauerstoffgehalts der Verbindung ermöglichen. Zur exakten Wiederholung der Experimente *Bartletts* zur Synthese eines Platinoxidfluorids, wäre es sinnvoll, von definiertem, natriumfreiem Platin(IV)-oxid anstelle des Platinoxidhydrats auszugehen. Dies könnte auch zeigen, ob die Verunreinigung des Platinoxidhydrats die Reaktion zu O_2PtF_6 unter milden Bedingungen überhaupt erst ermöglicht.

Durch Festkörperreaktionen von O_2PtF_6 mit Alkalimetallfluoriden wurden Hinweise auf weitere unbekannte Fluoridoplatinate des Kaliums und des Caesiums gefunden und $RbPtF_6$ wurde als isotyp zu $KPtF_6$ kristallisierende Verbindung identifiziert, die so jedoch nicht rein dargestellt werden konnte.

Die Reindarstellung der Alkalimetallhexafluoridoplatinate(V) auf dem Weg von Festkörperreaktionen mit O_2PtF_6 scheint wenig vielversprechend zu sein, da die Reaktionen zu heterogenen Gemischen zahlreicher teilweise unbekannter Produkte führen. Ein Teil des O_2PtF_6 reagiert vermutlich auch mit der Ampullenwand, oder zersetzt sich thermisch. Schon *Bartlett* beschrieb zur kontrollierten Synthese von $KPtF_6$ die Reaktion von KF mit O_2PtF_6 in IF_5 .^[308] Auch eine Reaktion in HF mag eine Möglichkeit darstellen. Eine vielversprechende Alternative wäre die Oxidation der Alkalimetallhexafluoridoplatinat(IV)-Salze in HF mit O_2F , welches leicht aus O_2AsF_6 und KF gewonnen werden kann (bei direkter Reaktion mit O_2AsF_6 entstehen Mischkristalle aus $MPtF_6$ und $MAsF_6$).^[310] Noch einfacher sollte die Photofluorierung von Platin in HF in Gegenwart der Alkalimetallfluoride gelingen.^[502]

6 Literatur

- [1] A. Classen, B. Zahorski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1893**, 4, 100–110.
- [2] Martin Heinrich Klaproth.Jpg, https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Martin_Heinrich_Klaproth.jpg (besucht am 28.03.2019).
- [3] M. H. Klaproth, *Chemische Annalen* **1789**, 2, 387–403.
- [4] E.-M. Péligot, *Ann. Chim. Phys.* **1842**, 5, 5–51.
- [5] Eugene Peligot.Jpg, https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Eugene_peligot.jpg (besucht am 28.03.2019).
- [6] P. Curie, M. Sklodowska Curie, G. Bémont, A. H. Becquerel, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1898**, 127, 1215–1217.
- [7] *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 3rd ed., (Hrsg.: L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger, J. J. Katz), Springer, Dordrecht, **2006**, 3440 S.
- [8] L. Meitner, O. R. Frisch, *Nature* **1939**, 143, 239–240.
- [9] L. Meitner, O. R. Frisch, *Nature* **1939**, 143, 471–472.
- [10] O. Hahn, F. Strassmann, *Naturwissenschaften* **1939**, 27, 11–15.
- [11] H. Goldwhite, *J. Fluorine Chem.* **1986**, 33, 109–132.
- [12] W. Bacher, E. Jacob, *Gmelin-Handbuch Der Anorganischen Chemie Teil: System-Nr. 55., Uran : U / Erg.-Bd. / C. / 8. Verbindungen Mit Fluor*, (Hrsg.: Gmelin-Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete), bearb. von C. Keller, R. Keim, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, **1980**, 301 S.
- [13] H. Aßmann, E. Merz, A. Naoumidis, H. Nickel, H. Stehle, G. N. Walton, *U Uranium - Behavior of Uranium Fuels in Nuclear Reactors, Reprocessing of Spent Nuclear Fuels*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, **1982**, 359 S.
- [14] J. J. Katz, E. Rabinowitch, *The Chemistry of Uranium*, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, Toronto, London, **1951**, 609 S.

- [15] C. Dienemann, J. Utermann, *Uran in Boden Und Wasser*, (Hrsg.: Umweltbundesamt), Dessau-Roßlau, **2012**.
- [16] A. Gabbard, *Oak Ridge Natl. Lab. Rev. (U. S.)* **1993**, 26.
- [17] J. P. McBride, R. E. Moore, J. P. Witherspoon, R. E. Blanco, *Science* **1978**, 202, 1045–1050.
- [18] E. Schnug, N. Haneklaus in *Uranium - Past and Future Challenges*, (Hrsg.: B. J. Merkel, A. Arab), Springer International Publishing, **2015**, S. 123–130.
- [19] *The New Uranium Mining Boom: Challenge and Lessons Learned*, (Hrsg.: B. J. Merkel, M. Schipek), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2012**, 848 S.
- [20] E. Schnug, N. Haneklaus, *Procedia Eng.*, SYMPHOS 2013 - 2nd International Symposium on Innovation and Technology in the Phosphate Industry **2014**, 83, 265–269.
- [21] P. Bruneton, M. Cuney in *Uranium for Nuclear Power*, (Hrsg.: I. Hore-Lacy), Woodhead Publishing, **2016**, S. 11–52.
- [22] Uranium: The Mineralogy of Uranium, <https://www.mindat.org/element/Uranium> (besucht am 11.04.2019).
- [23] J. Plášil, *J. Geosci.* **2014**, 59, 99–114.
- [24] J. Janeczek, R. C. Ewing, *J. Nucl. Mat.* **1992**, 190, 128–132.
- [25] K. O. Kvashnina, S. M. Butorin, P. Martin, P. Glatzel, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, 111, 253002.
- [26] X.-D. Wen, M. W. Löble, E. R. Batista, E. Bauer, K. S. Boland, A. K. Burrell, S. D. Conradson, S. R. Daly, S. A. Kozimor, S. G. Minasian, R. L. Martin, T. M. McCleskey, B. L. Scott, D. K. Shuh, T. Tyliczszak, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, Core-Level Spectroscopies of Actinides **2014**, 194, 81–87.
- [27] World Uranium Mining - World Nuclear Association, <http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/mining-of-uranium/world-uranium-mining-production.aspx> (besucht am 11.04.2019).
- [28] D. Wadden, A. Gallant, *Can. Metall. Q.* **1985**, 24, 127–134.
- [29] J. A. Muñoz, F. Gonzalez, A. Ballester, M. L. Blazquez, *FEMS Microbiol. Rev.* **1993**, 11, 109–119.

-
- [30] B. E. Kalinowski, A. Oskarsson, Y. Albinsson, J. Arlinger, A. Ödegaard-Jensen, T. Andlid, K. Pedersen, *Geoderma*, Biogeochemical Processes and the Role of Heavy Metals in the Soil Environment **2004**, *122*, 177–194.
- [31] S. Pal, D. Pradhan, T. Das, L. B. Sukla, G. R. Chaudhury, *Indian J. Microbiol.* **2010**, *50*, 70–75.
- [32] D. M. Hausen, *JOM* **1998**, *50*, 45–47.
- [33] M. Bühl, R. Diss, G. Wipff, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5196–5206.
- [34] R. S. Herbst, P. Baron, M. Nilsson in *Advanced Separation Techniques for Nuclear Fuel Reprocessing and Radioactive Waste Treatment*, (Hrsg.: K. L. Nash, G. J. Lumetta), Woodhead Publishing Series in Energy, Woodhead Publishing, **2011**, S. 141–175.
- [35] P. G. Allen, D. K. Veirs, S. D. Conradson, C. A. Smith, S. F. Marsh, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2841–2845.
- [36] CANDU Technology - Canadian Nuclear Association, <https://cna.ca/technology/energy/candu-technology/> (besucht am 14.04.2019).
- [37] D. Olander, *J. Nucl. Mat.*, Thermochemistry and Thermophysics of Nuclear Materials **2009**, *389*, 1–22.
- [38] E. Becker, *Prog. Nucl. Energy* **1977**, *1*, 27–39.
- [39] W. L. Roberts, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **1989**, *282*, 271–276.
- [40] R. J. Jensen, J. A. Sullivan, F. T. Finch, *Sep. Sci. Technol.* **1980**, *15*, 509–532.
- [41] J. W. Eerkens, *Laser Part. Beams* **1998**, *16*, 295–316.
- [42] C. Schwab, A. J. Damião, C. A. B. Silveira, J. W. Neri, M. G. Destro, N. A. S. Rodrigues, R. Riva, A. Mirage, *Prog. Nucl. Energy*, Reviews from the X EN-FIR/III ENAN Brazilian Joint Nuclear Conference **1998**, *33*, 217–264.
- [43] P. A. Bokhan, V. V. Buchanov, N. V. Fateev, M. M. Kalugin, M. A. Kazaryan, A. M. Prokhorov, D. E. Zakrevskii in *Laser Isotope Separation in Atomic Vapor*, John Wiley & Sons, Ltd, **2006**, S. 1–16.
- [44] D. L. Clark, M. P. Neu, W. Runde, D. W. Keogh in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., **2006**, S. 391–454.
- [45] B. Weinstock, R. H. Crist, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 436–441.

- [46] P. Maier-Komor, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, Target and Stripper Foil Technologies for High Intensity Beams **2010**, *613*, 465–472.
- [47] J. C. C. Stewart, *Proc. - Inst. Mech. Eng.* **1963**, *178*, 227–240.
- [48] William S. Andrews, *Canadian Military Journal* **2003**, *Spring*, 41–46.
- [49] Mariusz Magier, Tomasz Merda in, 29th International Symposium on Ballistics, Edinburgh, Scotland, **2016**, S. 21–28.
- [50] Donald J. Sandstrom, *Los Alamos Sci.* **1989**, *Summer*, 36–50.
- [51] J. Durand, B. Duban, Y. Lavastre, S. de Perthuis in Abstracts and Available Papers Presented at the 2003 International RERTR Meeting, 25th International Meeting on RERTR, Chicago, USA, **2003**.
- [52] S. Van den Berghe, P. Lemoine, *Nucl. Eng. Technol.* **2014**, *46*, 125–146.
- [53] B. C. Reed, *The History and Science of the Manhattan Project*, Springer, Berlin, **2014**, 451 S.
- [54] T. Hashino, T. Kawai, *Trans. Faraday Soc.* **1967**, *63*, 3088–3100.
- [55] F. S. Tomkins, M. Fred, *J. Opt. Soc. Am.* **1957**, *47*, 1087–1088.
- [56] S. J. Watson, J. S. Hughes, *J. Radiol. Prot.* **2010**, *30*, 535–544.
- [57] J. Meija, T. B. Coplen, M. Berglund, W. A. Brand, B. P. De, M. Gröning, N. E. Holden, J. Irrgeher, R. D. Loss, T. Walczyk, T. Prohaska, *Pure Appl. Chem.* **2016**, *88*, 293–306.
- [58] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, 2149 S.
- [59] G. T. Seaborg, M. L. Perlman, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1571–1573.
- [60] D. F. Peppard, M. H. Studier, M. V. Gergel, G. W. Mason, J. C. Sullivan, J. F. Mech, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2529–2531.
- [61] G. N. Vlaskin, Y. S. Khomyakov, V. I. Bulanenko, *At. Energy* **2015**, *117*, 357–365.
- [62] T. Murata, K. Shibata, *J. Nucl. Sci. Technol.* **2002**, *39*, 76–79.
- [63] H. R. von Gunten, H. Surbeck, E. Rössler, *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 1268–1274.

-
- [64] Depleted Uranium, **2016**, <https://www.iaea.org/topics/spent-fuel-management/depleted-uranium> (besucht am 08.05.2019).
- [65] ENDF: Evaluated Nuclear Data File, <https://www-nds.iaea.org/exfor/endl.htm> (besucht am 17.05.2019).
- [66] I. Hore-Lacy in *Nuclear Energy in the 21st Century*, (Hrsg.: I. Hore-Lacy), Academic Press, Burlington, **2007**, S. 55–74.
- [67] Nuclear Power Plants, World-Wide, Reactor Types, <https://www.euronuclear.org/info/encyclopedia/n/npp-reactor-types.htm> (besucht am 01.04.2019).
- [68] A. Tsuji, Y. Asada, A. Endo, *Hitachi Hyoron* **1998**, *80*, 153–158.
- [69] V. G. Asmolov, I. N. Gusev, V. R. Kazanskiy, V. P. Povarov, D. B. Statsura, *Nucl. Eng. Technol.* **2017**, *3*, 260–269.
- [70] China's Taishan 1 Reactor Connected to Grid - World Nuclear News, <http://www.world-nuclear-news.org/NN-Chinas-Taishan-1-reactor-connected-to-grid-29061801.html> (besucht am 27.03.2019).
- [71] Generations of Nuclear Reactors, **2018**, <https://www.foronuclear.org/en/press-room/infographics/124340-generations-of-nuclear-reactors> (besucht am 14.05.2019).
- [72] *Technology Roadmap Update for Generation IV Nuclear Energy Systems*, (Hrsg.: Nuclear Energy Agency (NEA) of the OECD, Generation IV International Forum (GIF)), **2014**.
- [73] B. F. Myasoedov, S. N. Kalmykov, *Mendeleev Commun.* **2015**, *25*, 319–328.
- [74] B. F. Myasoedov, S. N. Kalmykov, Y. M. Kulyako, S. E. Vinokurov, *Geochem. Int.* **2016**, *54*, 1156–1167.
- [75] D. O'Keefe, C. Allen, G. Besenbruch, L. Brown, J. Norman, R. Sharp, K. McCorkle, *Int. J. Hydrogen Energy* **1982**, *7*, 381–392.
- [76] S. Kubo, H. Nakajima, S. Kasahara, S. Higashi, T. Masaki, H. Abe, K. Onuki, *Nucl. Eng. Des., Japan's HTTR* **2004**, *233*, 347–354.
- [77] Lead-Cooled Fast Reactor Schemata.Svg - Wikipedia, https://en.wikipedia.org/wiki/File:Lead-Cooled_Fast_Reactor_Schemata.svg (besucht am 28.03.2019).

- [78] C. F. Smith, L. Cinotti in *Handbook of Generation IV Nuclear Reactors*, (Hrsg.: I. L. Pioro), Woodhead Publishing Series in Energy, Woodhead Publishing, **2016**, S. 119–155.
- [79] K. Tuček, J. Carlsson, H. Wider, *Nucl. Eng. Des.*, 13th International Conference on Nuclear Energy **2006**, *236*, 1589–1598.
- [80] A. Alemberti, V. Smirnov, C. F. Smith, M. Takahashi, *Prog. Nucl. Energy* **2014**, *77*, 300–307.
- [81] T. B. Cochran, H. A. Feiveson, W. Patterson, G. Pshakin, M. V. Ramana, M. Schneider, T. Suzuki, F. von Hippel, *Fast Breeder Reactor Programs: History and Status*, International Panel on Fissile Materials, **2010**, 63–72.
- [82] F. N. Kryukov, O. N. Nikitin, S. V. Kuzmin, A. V. Belyaeva, E. B. Maltseva, I. F. Gilmutdinov, P. I. Grin, *At. Energy* **2012**, *112*, 410–416.
- [83] S. I. Porollo, S. N. Ivanov, E. E. Marinenko, L. M. Zabud'ko, *At. Energy* **2017**, *121*, 415–423.
- [84] A. F. Grachev, A. A. Zhrebtsov, L. M. Zabud'ko, E. A. Zvir, F. N. Kryukov, O. N. Nikitin, M. V. Skupov, Y. A. Ivanov, S. I. Porollo, *At. Energy* **2019**, *125*, 314–321.
- [85] S. I. Porollo, S. N. Ivanov, *At. Energy* **2019**, *125*, 185–193.
- [86] Russia to Begin Building Brest Reactor - Nuclear Engineering International, <https://www.neimagazine.com/news/newsrussia-to-begin-building-brest-reactor-7065543> (besucht am 19.06.2019).
- [87] F. Reshetnikov, *At. Energy* **2001**, *91*, 998–1002.
- [88] A. T. Motta, A. Couet, R. J. Comstock, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2015**, *45*, 311–343.
- [89] A. I. A. Almarshad, A. C. Klein, *J. Nucl. Mat.* **1991**, *183*, 186–194.
- [90] S. Leistikow, G. Schanz, *Nucl. Eng. Des.* **1987**, *103*, 65–84.
- [91] S. J. Zinkle, K. A. Terrani, J. C. Gehin, L. J. Ott, L. L. Snead, *J. Nucl. Mat.* **2014**, *448*, 374–379.
- [92] H. Blank, K. Richter, M. Coquerelle, H. Matzke, M. Campana, C. Sari, I. L. F. Ray, *J. Nucl. Mat.* **1989**, *166*, 95–104.

-
- [93] R. B. Matthews, K. M. Chidester, C. W. Hoth, R. E. Mason, R. L. Petty, *J. Nucl. Mat.* **1988**, *151*, 345–345.
- [94] R. Hickman, J. Broadway, O. Mireles in, 48th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Atlanta, Georgia, **2012**.
- [95] K. D. Johnson, J. Wallenius, M. Jolkkonen, A. Claisse, *J. Nucl. Mat.* **2016**, *473*, 13–17.
- [96] Y. Khromov, R. Lyutikov, *At. Energ.* **1980**, *49*, 25–28.
- [97] C. Ganguly, P. V. Hegde, A. K. Sengupta, *J. Nucl. Mat.* **1991**, *178*, 234–241.
- [98] B. D. Rogozkin, N. M. Stepennova, A. A. Proshkin, *At. Energ.* **2003**, *95*, 624–636.
- [99] B. D. Rogozkin, N. M. Stepennova, G. A. Bergman, A. A. Proshkin, *At. Energ.* **2003**, *95*, 835–844.
- [100] Y. Suzuki, T. Ogawa, Y. Arai, T. Mukaiyama in Proceedings of the 5. International Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, **1999**, S. 213–221.
- [101] A. I. Filin, V. V. Orlov, V. N. Leonov, A. G. Sila-Novitskij, V. S. Smirnov, V. S. Tsikunov, Design Features of BREST Reactors. Experimental Work to Advance the Concept of BREST Reactors. Results and Plans, IWGFR–104, IAEA, **2001**.
- [102] H. A. Wilhelm, The Carbon Reduction of Uranium Oxide, United States Atomic Energy Commission: Research and Development Report IS-1023, Ames Laboratory, Iowa State University, Ames, **1964**.
- [103] M. Jolkkonen, P. Malkki, K. Johnson, J. Wallenius, *J. Nucl. Sci. Technol.* **2017**, *54*, 513–519.
- [104] J. K. Watkins, D. P. Butt, B. J. Jaques, *J. Nucl. Mat.* **2019**, *518*, 30–40.
- [105] N. R. Brown, A. Aronson, M. Todosow, R. Brito, K. J. McClellan, *Nucl. Eng. Des.* **2014**, *275*, 393–407.
- [106] K. Johnson, V. Ström, J. Wallenius, D. A. Lopes, *J. Nucl. Sci. Technol.* **2017**, *54*, 280–286.
- [107] A. Sajdova, Licentiate Thesis, Chalmers University of Technology, Gothenburg, **2017**.

- [108] P. Malkki, Licentiate Thesis, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, **2015**.
- [109] B. J. Jaques, J. Watkins, J. R. Croteau, G. A. Alanko, B. Tyburska-Püschel, M. Meyer, P. Xu, E. J. Lahoda, D. P. Butt, *J. Nucl. Mat.* **2015**, *466*, 745–754.
- [110] Y. Arai, Y. Suzuki, T. Iwai, A. Maeda, T. Sasayama, K.-I. Shiozawa, T. Ohmichi, *J. Nucl. Sci. Technol.* **1993**.
- [111] G. Ledergerber, Z. Kopajtic, F. Ingold, R. Stratton, *J. Nucl. Mat.* **1992**, *188*, 28–35.
- [112] G. Pautasso, K. Richter, C. Sari, *J. Nucl. Mat.* **1988**, *158*, 12–18.
- [113] H. Bernard, *J. Nucl. Mat.* **1989**, *166*, 105–111.
- [114] T. Muromura, H. Tagawa, *J. Nucl. Mat.* **1979**, *80*, 330–338.
- [115] T. Muromura, H. Tagawa, *J. Nucl. Mat.* **1977**, *71*, 65–72.
- [116] K. Richter, C. Sari, *J. Nucl. Mat.* **1991**, *184*, 167–176.
- [117] G. W. C. Silva, C. B. Yeaman, A. P. Sattelberger, T. Hartmann, G. S. Cerefice, K. R. Czerwinski, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10635–10642.
- [118] H. Muta, K. Kurosaki, M. Uno, S. Yamanaka, *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 6429–6434.
- [119] P. Evans, T. Davies, *J. Nucl. Mat.* **1963**, *10*, 43–55.
- [120] J. Bugl, A. A. Bauer, *J. Am. Ceram. Soc.* **1964**, *47*, 425–429.
- [121] P. Malkki, M. Jolkkonen, T. Hollmer, J. Wallenius, *J. Nucl. Mat.* **2014**, *452*, 548–551.
- [122] M. Pukari, Dissertation, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, **2013**.
- [123] B. J. Jaques, B. M. Marx, A. S. Hamdy, D. P. Butt, *J. Nucl. Mat.* **2008**, *381*, 309–311.
- [124] I. Parkin, J. Fitzmaurice, *J. Mater. Sci. Lett.* **1994**, *13*, 1185–1186.
- [125] T. Mitamura, M. Kanno, T. Mukaibo, *J. Nucl. Sci. Technol.* **1968**, *5*, 60–64.
- [126] K. Yoshihara, M. Kanno, T. Mukaibo, *J. Nucl. Sci. Technol.* **1968**, *5*, 643–647.
- [127] M. Katsura, *Solid State Ionics* **1991**, *49*, 225–231.

-
- [128] T. Nakagawa, H. Matsuoka, M. Sawa, M. Hirota, M. Miyake, M. Katsura, *J. Nucl. Mat.* **1997**, *247*, 127–130.
- [129] C. Yeamans, G. Silva, G. Cerefice, K. Czerwinski, T. Hartmann, A. Burell, A. Sattelberger, *J. Nucl. Mat.* **2008**, *374*, 75–78.
- [130] G. Silva, C. B. Yeamans, L. Ma, G. S. Cerefice, K. R. Czerwinski, A. P. Sattelberger, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3076–3084.
- [131] V. V. Orlov, A. I. Filin, A. V. Lopatkin, A. G. Glazov, L. P. Sukhanov, V. I. Volk, P. P. Poluektov, O. A. Ustinov, M. T. Vorontsov, V. F. Leontiev, R. S. Karimov, *Prog. Nucl. Energy* **2005**, *47*, 171–177.
- [132] R. D. Pierce, T. R. Johnson, C. C. McPheeters, J. J. Laidler, *JOM* **1993**, *45*, 40–44.
- [133] L. M. Toth, W. D. Bond, L. R. Avens, *JOM* **1993**, *45*, 35–39.
- [134] H. P. Nawada, K. Fukuda, *J. Phys. Chem. Solids*, Proceedings of the 11th International Conference on High Temperature Materials Chemistry (HTMC-XI) **2005**, *66*, 647–651.
- [135] F. Kobayashi, T. Ogawa, M. Akabori, Y. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*, 2279–2281.
- [136] H. Hayashi, T. Sato, H. Shibata, M. Kurata, T. Iwai, Y. Arai, *Sci. China Chem.* **2014**, *57*, 1427–1431.
- [137] T. Ogawa, M. Akabori, Y. Suzuki, F. Kobayashi, T. Osugi, T. Mukaiyama in International Conference on Future Nuclear Systems. Challenge towards Second Nuclear Era with Advanced Fuel Cycles. Proceedings, Japan, **1997**, S. 812–815.
- [138] V. Karelin, V. Brendakov, M. Popadeikin, *Russ. Phys. J.* **2004**, *47*, 1154–1160.
- [139] M. Ephritikhine, *Dalton Trans.* **2006**, 2501–2516.
- [140] M. B. Jones, A. J. Gaunt, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1137–1198.
- [141] S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8604–8641.
- [142] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst B* **2016**, *72*, 171–179.
- [143] L. R. Avens, S. G. Bott, D. L. Clark, A. P. Sattelberger, J. G. Watkin, B. D. Zwick, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2248–2256.

- [144] C. D. Carmichael, N. A. Jones, P. L. Arnold, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8577–8579.
- [145] M. J. Monreal, R. K. Thomson, T. Cantat, N. E. Travia, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *Organometallics* **2011**, *30*, 2031–2038.
- [146] H. S. L. Pierre, F. W. Heinemann, K. Meyer, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3962–3964.
- [147] J. J. Kiernicki, M. Zeller, S. C. Bart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1097–1100.
- [148] Z. Kolarik, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4208–4252.
- [149] C. J. Hoerger, H. S. L. Pierre, L. Maron, A. Scheurer, F. W. Heinemann, K. Meyer, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10854–10857.
- [150] P. A. Cleaves, D. M. King, C. E. Kefalidis, L. Maron, F. Tuna, E. J. L. McInnes, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10412–10415.
- [151] M. Falcone, C. E. Kefalidis, R. Scopelliti, L. Maron, M. Mazzanti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12290–12294.
- [152] A.-C. Schmidt, F. W. Heinemann, L. Maron, K. Meyer, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 13142–13153.
- [153] P. A. Cleaves, C. E. Kefalidis, B. M. Gardner, F. Tuna, E. J. L. McInnes, W. Lewis, L. Maron, S. T. Liddle, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2950–2959.
- [154] M. Falcone, L. N. Poon, T. F. Fadaei, M. Mazzanti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3697–3700.
- [155] M. Falcone, L. Chatelain, R. Scopelliti, I. Živković, M. Mazzanti, *Nature* **2017**, *547*, 332–335.
- [156] A. Fox, S. Bart, K. Meyer, C. Cummins, *Nature* **2008**, *455*, 341–349.
- [157] D. P. Halter, F. W. Heinemann, L. Maron, K. Meyer, *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 259–267.
- [158] M. Mazzanti, *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 247–249.
- [159] J. J. Le Roy, S. I. Gorelsky, I. Korobkov, M. Murugesu, *Organometallics* **2015**, *34*, 1415–1418.

- [160] M. R. MacDonald, M. E. Fieser, J. E. Bates, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13310–13313.
- [161] S. Fortier, J. Veleta, A. Pialat, J. Le Roy, K. B. Ghiassi, M. M. Olmstead, A. Metta-Magaña, M. Murugesu, D. Villagrán, *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 1931–1936.
- [162] B. M. Gardner, G. Balázs, M. Scheer, F. Tuna, E. J. L. McInnes, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 582–590.
- [163] S. S. Rozenel, P. G. Edwards, M. A. Petrie, R. A. Andersen, *Polyhedron*, Special Issue in Honour of Professor Malcolm L. H. Green on the Occasion of His 80th Birthday **2016**, *116*, 122–126.
- [164] A. Formanuik, A.-M. Ariciu, F. Ortu, R. Beekmeyer, A. Kerridge, F. Tuna, E. J. L. McInnes, D. P. Mills, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 578–583.
- [165] W. Su, S. Pan, X. Sun, S. Wang, L. Zhao, G. Frenking, C. Zhu, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4997.
- [166] S. A. Kozimor, P. Yang, E. R. Batista, K. S. Boland, C. J. Burns, D. L. Clark, S. D. Conradson, R. L. Martin, M. P. Wilkerson, L. E. Wolfsberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12125–12136.
- [167] T. W. Hayton, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2956–2973.
- [168] S. Knecht, H. J. A. Jensen, T. Saue, *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 40–44.
- [169] J. L. Sessler, P. J. Melfi, G. D. Pantos, *Coord. Chem. Rev.*, Actinide Chemistry **2006**, *250*, 816–843.
- [170] D. M. King, S. T. Liddle, *Coord. Chem. Rev.*, Recent Developments in the Chemistry of the Actinide (5f) Elements **2014**, *266–267*, 2–15.
- [171] R. D. Hunt, J. T. Yustein, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 6070–6074.
- [172] L. Andrews, X. Wang, R. Lindh, B. O. Roos, C. J. Marsden, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5366–5370.
- [173] X. Wang, L. Andrews, B. Vlasisavljevich, L. Gagliardi, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3826–3831.
- [174] L. Andrews, X. Wang, Y. Gong, B. Vlasisavljevich, L. Gagliardi, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9989–9993.

- [175] L. Andrews, X. Wang, Y. Gong, G. P. Kushto, B. Vlasisavljevich, L. Gagliardi, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 5289–5303.
- [176] P. Diaconescu, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 705–706.
- [177] F. Haber, *Z. Elektrochem.* **1914**, *20*, 597–604.
- [178] S. A. Topham in *Catalysis: Science and Technology*, (Hrsg.: J. R. Anderson, M. Boudart), Catalysis, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1985**, S. 1–50.
- [179] T. W. Hayton, J. M. Boncella, B. L. Scott, P. D. Palmer, E. R. Batista, P. J. Hay, *Science* **2005**, *310*, 1941–1943.
- [180] T. W. Hayton, J. M. Boncella, B. L. Scott, E. R. Batista, P. J. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10549–10559.
- [181] L. P. Spencer, P. Yang, B. L. Scott, E. R. Batista, J. M. Boncella, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2930–2931.
- [182] O. P. Lam, S. M. Franke, H. Nakai, F. W. Heinemann, W. Hieringer, K. Meyer, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6190–6199.
- [183] N. H. Anderson, S. O. Odoh, Y. Yao, U. J. Williams, B. A. Schaefer, J. J. Kiernicki, A. J. Lewis, M. D. Goshert, P. E. Fanwick, E. J. Schelter, J. R. Walensky, L. Gagliardi, S. C. Bart, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 919.
- [184] N. H. Anderson, J. Xie, D. Ray, M. Zeller, L. Gagliardi, S. C. Bart, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 850.
- [185] W. J. Evans, S. Kozimor, J. W. Ziller, *Science* **2005**, *309*, 1835–1838.
- [186] G. Nocton, J. Pécaut, M. Mazzanti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3040–3042.
- [187] A. R. Fox, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5716–5717.
- [188] A. R. Fox, P. L. Arnold, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3250–3251.
- [189] C. Camp, J. Pécaut, M. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12101–12111.
- [190] L. Chatelain, R. Scopelliti, M. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1784–1787.
- [191] D. M. King, F. Tuna, E. J. L. McInnes, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Science* **2012**, *337*, 717–720.

- [192] D. M. King, F. Tuna, E. J. L. McInnes, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 482–488.
- [193] D. M. King, J. McMaster, F. Tuna, E. J. L. McInnes, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5619–5622.
- [194] D. M. King, P. A. Cleaves, A. J. Wooles, B. M. Gardner, N. F. Chilton, F. Tuna, W. Lewis, E. J. L. McInnes, S. T. Liddle, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13773.
- [195] V. Doetsch, J. Jander, U. Engelhardt, C. Lafrenz, J. Fischer, H. Nagel, W. Renz, G. Türk, T. von Volkmann, G. Weber, *Chemistry in Anhydrous Liquid Ammonia - Part 1 Anorganische Und Allgemeine Chemie in Flüssigem Ammoniak*, bearb. von G. Jander, C. Addison, H. Spandau, 2 Bde., Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, **1966**, 559 S.
- [196] B. Wang, M. J. Callahan, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1227–1246.
- [197] J. Häusler, W. Schnick, *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 11864–11879.
- [198] G. Billaud, A. Demortier, *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 3053–3055.
- [199] C. Wohlfarth in *Static Dielectric Constants of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures: Supplement to Volume IV/17*, (Hrsg.: C. Wohlfarth, M. D. Lechner), Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2015**, S. 4–4.
- [200] E. Franklin, C. Kraus, *Am. Chem. J.* **1898**, *20*, 820–853.
- [201] W. Biltz, E. Rahlfs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1927**, *166*, 351–376.
- [202] F. Kraus, *BioInorganic React. Mech.* **2012**, *8*, 29–39.
- [203] W. Meng, F. Kraus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 3068–3074.
- [204] W. Meng, F. Kraus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3068–3074.
- [205] F. Kraus, S. A. Baer, M. B. Fichtl, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 441–447.
- [206] F. Kraus, M. Fichtl, S. Baer, *Acta Crystallogr. E: Crystallogr. Commun* **2016**, *72*, 1860–1863.
- [207] F. Kraus, S. Baer, *Z. Naturforsch.* **2011**, *66b*, 865–867.
- [208] S. A. Baer, M. Lozinšek, F. Kraus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2586–2588.
- [209] F. Kraus, S. Baer, *Z. Naturforsch.* **2011**, *66b*, 868–870.

- [210] S. Baer, F. Kraus, *Z. Naturforsch.* **2010**, *65b*, 1177–1184.
- [211] F. Kraus, S. Baer, *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 8269–8274.
- [212] F. Kraus, S. A. Baer, M. R. Buchner, A. J. Karttunen, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 2131–2142.
- [213] F. Kraus, M. Fichtl, S. Baer, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 257–262.
- [214] F. Kraus, S. Baer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 414–422.
- [215] W. Manchot, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1930**, *63*, 1225–1226.
- [216] R. Juza, K. Fasold, C. Haeberle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, *234*, 75–85.
- [217] E. J. Hart, *Acc. Chem. Res.* **1969**, *2*, 161–167.
- [218] P. E. Mason, F. Uhlig, V. Vaněk, T. Buttersack, S. Bauerecker, P. Jungwirth, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 250–254.
- [219] J. A. Laswick, R. A. Plane, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3564–3567.
- [220] G. W. A. Fowles, D. Nicholls, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1962**, *16*, 19–43.
- [221] R. W. Kolaczowski, R. A. Plane, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 322–324.
- [222] M. Thompson, R. E. Connick, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2279–2285.
- [223] L. Spiccia, W. Marty, *Polyhedron* **1991**, *10*, 619–628.
- [224] C. L. Rollinson, *The Chemistry of Chromium, Molybdenum and Tungsten: Pergamon International Library of Science, Technology, Engineering and Social Studies*, Elsevier, **2015**, 163 S.
- [225] H. G. Grimm, *Z. Elektrochem.* **1925**, *31*, 474–480.
- [226] H. G. Grimm, *Naturwissenschaften* **1929**, *17*, 557–564.
- [227] G. W. A. Fowles, F. H. Pollard, *J. Chem. Soc.* **1953**, *0*, 4128–4132.
- [228] G. W. A. Fowles, F. H. Pollard, *J. Chem. Soc.* **1953**, *0*, 2588–2593.
- [229] M. Allbutt, G. W. A. Fowles, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, *25*, 67–74.
- [230] G. W. A. Fowles, B. P. Osborne, *J. Chem. Soc.* **1959**, *0*, 2275–2279.
- [231] O. Schmitz-Dumont, F. Raabe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *277*, 297–314.
- [232] G. Hüttig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1920**, *114*, 161–173.
- [233] A. Stock, E. Pohland, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1925**, *58*, 657–661.

- [234] G. W. Watt, W. R. McBride, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1317–1320.
- [235] V. F. Hnizda, C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1565–1575.
- [236] P. W. Schenk, K. Huste, E. Tulhoff, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 683–683.
- [237] W. C. Fernelius, G. B. Bowman, *Chem. Rev.* **1940**, *26*, 3–48.
- [238] O. Schmitz-Dumont, B. Ross, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *342*, 82–92.
- [239] H. O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, (Hrsg.: H. O. Pierson), William Andrew Publishing, Westwood, NJ, **1996**, 362 S.
- [240] S. Nakamura, *Appl. Surf. Sci.*, Proceedings of the Eighth International Conference on Solid Films and Surfaces **1997**, *113-114*, 689–697.
- [241] T. M. M. Richter, R. Niewa, *Inorganics* **2014**, *2*, 29–78.
- [242] H. Jacobs, R. Juza, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *370*, 248–300.
- [243] R. Juza, H. Jacobs, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 208.
- [244] R. Juza, H. Jacobs, H. Gerke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 1103–1105.
- [245] H. Jacobs, C. Stüve, *J. Less-Common Met.* **1984**, *96*, 323–329.
- [246] D. Zhu, D. J. Wallis, C. J. Humphreys, *Rep. Prog. Phys.* **2013**, *76*, 106501.
- [247] I. Akasaki, *J. Cryst. Growth*, The Thirteenth International Conference on Crystal Growth in Conjunction with the Eleventh International Conference on Vapor Growth and Epitaxy **2002**, *237-239*, 905–911.
- [248] S. Sintonen, P. Kivisaari, S. Pimputkar, S. Suihkonen, T. Schulz, J. S. Speck, S. Nakamura, *J. Cryst. Growth*, Proceeding of the 9th International Workshop on Bulk Nitride Semiconductors **2016**, *456*, 43–50.
- [249] S. Zhang, F. Hintze, W. Schnick, R. Niewa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 5387–5399.
- [250] S. Zhang, N. S. A. Alt, E. Schlücker, R. Niewa, *J. Cryst. Growth*, 8th International Workshop on Bulk Nitrides Semiconductors (IWBNS VIII) **2014**, *403*, 22–28.
- [251] S. Schimmel, P. Duchstein, T. G. Steigerwald, A.-C. L. Kimmel, E. Schlücker, D. Zahn, R. Niewa, P. Wellmann, *J. Cryst. Growth* **2018**, *498*, 214–223.

- [252] J. Hertrampf, E. Schlücker, D. Gudat, R. Niewa, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 4855–4863.
- [253] Portrait of Henri Moissan. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Henri_Moissan_HiRes.jpg (besucht am 18.04.2019).
- [254] A.-M. Ampère, *Ann. Chim. Phys.* **1816**, *2*, 5–32.
- [255] R. E. Banks, *J. Fluorine Chem.* **1986**, *33*, 3–26.
- [256] E. Frémy, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1855**, *40*, 966–968.
- [257] Moissan Fluor.Jpg, https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Moissan_Fluor.jpg (besucht am 18.04.2019).
- [258] H. Moissan, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1886**, *103*, 202–205.
- [259] H. Moissan, *Recherches sur l'isolement du fluor*, Gauthier-Villars, Paris, **1887**, 66 S.
- [260] H. Moissan, *Le Fluor et Ses Composes*, G. Steinheil, Paris, **1900**, 396 S.
- [261] Davy Humphry, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1813**, *103*, 263–279.
- [262] E. Frémy, *Ann. Chim. Phys.* **1856**, *47*, 5–50.
- [263] O. Ruff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1916**, *98*, 27–37.
- [264] K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3721–3722.
- [265] J. F. Ellis, G. F. May, *J. Fluorine Chem.* **1986**, *33*, 133–147.
- [266] W. L. Argo, F. C. Mathers, B. Humiston, C. O. Anderson, *J. Phys. Chem.* **1918**, *23*, 348–355.
- [267] O. Glemser, *J. Fluorine Chem.* **1986**, *33*, 45–69.
- [268] E. Lingau, *Mater. Corros.* **1956**, *7*, 634–641.
- [269] O. Ruff, J. Fischer, F. Luft, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1928**, *172*, 417–425.
- [270] O. Ruff, *Z. Angew. Chem.* **1928**, *41*, 1289–1292.
- [271] O. Ruff, E. Ascher, J. Fischer, F. Laass, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1928**, *176*, 258–270.
- [272] O. Ruff, H. Krug, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1930**, *190*, 270–276.
- [273] P. Lebeau, A. Damiens, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1927**, *185*, 652–654.
- [274] P. Lebeau, A. Damiens, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1929**, *188*, 1253–1257.

- [275] O. Ruff, W. Menzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1930**, *190*, 257–266.
- [276] O. Ruff, W. Menzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1934**, *217*, 85–92.
- [277] O. Ruff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 920–929.
- [278] O. Ruff, J. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1929**, *179*, 161–185.
- [279] O. Ruff, J. Fischer, *Z. Elektrochem.* **1927**, *33*, 560–561.
- [280] O. Ruff, *Angew. Chem.* **1907**, *20*, 1217–1220.
- [281] W. Klemm, *Angew. Chem.* **1940**, *63*, 25–27.
- [282] F. Kraus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 707–709.
- [283] O. Ruff, A. Heinzelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1911**, *72*, 63–84.
- [284] R. J. Farrar, E. Barber, Some Considerations in the Handling of Fluorine and the Chlorine Fluorides, K/ET-252, 6388343, Oak Ridge, Tennessee, **1979**.
- [285] E. Wicke, E. U. Franck, *Angew. Chem.* **1954**, *66*, 701–710.
- [286] R. Doescher, The Properties of Fluorine, Oxygen Bifluoride, and Chlorine Trifluoride, ATI-96041, Jet Propulsion Lab, Pasadena, California, **1949**.
- [287] J. D. Clark, *Ignition! An Informal History of Liquid Rocket Propellants*, Rutgers University Press, New Brunswick, New Jersey, **1972**.
- [288] A. Tressaud, F. Pintchovski, L. Lozano, A. Wold, P. Hagenmüller, *Mat. Res. Bull.* **1976**, *11*, 689–694.
- [289] B. Weinstock, H. H. Claassen, J. G. Malm, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5832–5832.
- [290] B. Weinstock, J. G. Malm, E. E. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4310–4317.
- [291] R. Craciun, D. Picone, R. T. Long, S. Li, D. A. Dixon, K. A. Peterson, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1056–1070.
- [292] N. Bartlett, D. H. Lohmann, *Proc. Chem. Soc.* **1960**, *0*, 1–37.
- [293] N. Bartlett, *The Oxidation of Oxygen and Related Chemistry: Selected Papers of Neil Bartlett*, World Scientific Pub Co Inc, Singapore ; River Edge; London, **2001**, 610 S.
- [294] N. Bartlett, D. H. Lohmann, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 97–132.

- [295] A. D. Kirshenbaum, A. V. Grosse, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1277–1279.
- [296] A. V. Grosse, A. G. Streng, A. D. Kirshenbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1004–1005.
- [297] P. Laszlo, G. Schrobilgen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 495–506.
- [298] N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 218–218.
- [299] L. Graham, O. Graudejus, N. Jha, N. Bartlett, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 321–334.
- [300] R. Hoppe, W. Dähne, H. Mattauch, K. Rödder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 599–599.
- [301] R. Hoppe, W. Dähne, H. Mattauch, K. M. Rödder, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 903–903.
- [302] R. Hoppe, W. Dähne, H. Mattauch, K. M. Rödder, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 678–678.
- [303] R. Hoppe, H. Mattauch, K. Rödder, W. Dähne, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *324*, 214–224.
- [304] H. Claassen, H. Selig, J. Malm, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3593–3593.
- [305] K. O. Christe, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4588–4590.
- [306] B. Žemva, *Croat. Chem. Acta* **1988**, *61*, 163–187.
- [307] E. G. Hope, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 902–909.
- [308] N. Bartlett, D. H. Lohmann, *J. Chem. Soc.* **1962**, 5253–5261.
- [309] J. Shamir, J. Binenboym, *Inorg. Chim. Acta* **1968**, *2*, 37–38.
- [310] G. M. Lucier, C. Shen, S. H. Elder, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3829–3834.
- [311] K. D. Abney, P. G. Eller, M. P. Eastman, C. F. Pace, S. A. Kinkead, R. J. Kissane, W. H. Woodruff, *J. Fluorine Chem.* **1995**, *73*, 137–146.
- [312] J. H. Canterford, T. A. O'Donnell in *Technique of Inorganic Chemistry*, Bd. VII, (Hrsg.: H. B. Jonassen, A. Weissberger), Wiley, **1968**, S. 273–289.
- [313] T. T. Tidwell, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 343–349.
- [314] D. F. Shriver, M. A. Drezdson, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2nd Edition, 2 edition, Wiley-Interscience, New York, **1986**, 336 S.

- [315] R. A. Bailey, R. G. Bates, G. J. Janz, L. I. Katzin, D. W. Meek, J. Nessler, E. Price, H. Strehlow, *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents: Volume I Principles and Techniques*, bearb. von J. J. Lagowski, Academic Press, New York, San Francisco, London, **1966**, 415 S.
- [316] D. F. Burow, M. M. Davis, F. Feher, R. C. Paul, A. I. Popov, S. S. Sandhu, *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents: Volume III Inert, Aprotic, and Acidic Solvents*, bearb. von J. J. Lagowski, Academic Press, New York, London, **1970**, 408 S.
- [317] J. G. Jones, M. Kilpatrick, F. Klanberg, J. J. Lagowski, W. H. Lee, G. A. Moczygamba, J. C. Thompson, J. W. Vaughn, *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents: Volume II Acidic and Basic Solvents*, bearb. von J. J. Lagowski, Academic Press, New York, London, **1967**, 398 S.
- [318] G. Brauer, *Handbuch Der Präparativen Anorganischen Chemie in Drei Bänden*, bearb. von M. Baudler, G. Brauer, F. Feher, F. Huber, R. Klement, W. Kwasnik, P. Schenk, M. Schmeisser, R. Steudel, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**, 2113 S.
- [319] B. Grüttner, M. F. A. Dove, A. F. Clifford, *Chemistry in Anhydrous, Prototropic Solvents: Inorganic Chemistry in Liquid Hydrogen Cyanide and Liquid Hydrogen Fluoride*, (Hrsg.: G. Jander, H. Spandau), Pergamon, **1971**, 340 S.
- [320] J. Strähle, E. Schweda, *Jander Blasius Lehrbuch Der Analytischen Und Präparativen Anorganischen Chemie*, 16. Aufl., S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **2006**, 728 S.
- [321] H. Kautsky, H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, 152, 342–346.
- [322] M. B. Fichtl, Masterarbeit, Technische Universität München, Garching, **2010**.
- [323] Technische Gase /Flüssiggase /Argon Flüssig, https://produkte.linde-gas.at/industriegase/liq_techgas/argon_fluessig.html (besucht am 21.02.2019).
- [324] M. L. Kyle, R. D. Pierce, L. F. Coleman, J. D. Arntzen, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1968**, 7, 447–453.
- [325] I. D. Eubanks, F. J. Abbott, *Anal. Chem.* **1969**, 41, 1708–1709.
- [326] H. Rottländer, W. Umrath, G. Voss, *Fundamentals of Leak Detection*, (Hrsg.: Leybold GmbH), **2016**.

- [327] GESTIS-Stoffdatenbank: Kohlendioxid, [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/001120.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/001120.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0) (besucht am 27.02.2019).
- [328] E. Zintl, O. Kohn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1928**, *61*, 189–199.
- [329] G. Heymer, A. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, *302*, 306–323.
- [330] H. Xiang, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2004**, *33*, 1005–1011.
- [331] A. Stock, B. Hoffmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 895–900.
- [332] *Duran - Rohre, Stäbe Und Kapillaren Aus Borosilikatglas 3.3*, (Hrsg.: SCHOTT AG), **2016**.
- [333] *Gerthsen Physik*, 22. Aufl., (Hrsg.: D. Meschede), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2004**, 1161 S.
- [334] G. S. Kell, *J. Chem. Eng. Data* **1975**, *20*, 97–105.
- [335] R. A. Fine, F. J. Millero, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 5529–5536.
- [336] P. N. Nandi, D. A. Deshpande, V. G. Kher, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **1979**, *88*, 113.
- [337] B. V. L'vov, *Thermochim. Acta* **1999**, *333*, 21–26.
- [338] H. Tagawa, *Thermochim. Acta* **1984**, *80*, 23–33.
- [339] P. Politzer, *Trans. Faraday Soc.* **1968**, *64*, 2241–2246.
- [340] G. L. Caldow, C. A. Coulson, *Trans. Faraday Soc.* **1962**, *58*, 633–641.
- [341] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *5*, 264–268.
- [342] P. Hagenmüller, *Inorganic Solid Fluorides*, bearb. von P. Hagenmüller, Academic Press, Inc., Orlando, San Diego, New York, London, Toronto, Montreal, Sydney, Tokyo, **1985**, 628 S.
- [343] H. Groult, F. Leroux, A. Tressaud, *Modern Synthesis Processes and Reactivity of Fluorinated Compounds: Progress in Fluorine Science*, Elsevier, **2016**, 792 S.
- [344] H. von Wartenberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1940**, *244*, 337–347.
- [345] C. Hebecker, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster, **1966**.
- [346] W. Klemm, E. Huss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1949**, *258*, 221–226.

- [347] R. Hoppe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 63–87.
- [348] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 64–88.
- [349] B. G. Müller, Habilitationsschrift, Justus-Liebig-Universität, Giessen, **1981**, 116 S.
- [350] In *Introduction to Fluoropolymers*, (Hrsg.: S. Ebnesajjad), William Andrew Publishing, Oxford, **2013**, S. 293–309.
- [351] S. S. Rudel, Masterarbeit, Technische Universität München, Garching, **2012**, 114 S.
- [352] Dr. Walter Umrath, *Grundlagen Der Vakuumtechnik*, (Hrsg.: Oerlikon Leybold Vacuum), **2007**.
- [353] Zeroing a Baratron Capacitance Manometer, <https://www.mksinst.com/docs/UR/barainfo2d.aspx> (besucht am 10.12.2018).
- [354] *Instructions – Edwards CP25 Penning Gauge Heads*, (Hrsg.: Edwards High Vacuum International), **1989**.
- [355] S. S. Rudel, F. Kraus, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 5835–5842.
- [356] S. S. Rudel, H. L. Deubner, B. Scheibe, M. Conrad, F. Kraus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 323–329.
- [357] H. Schäfer, M. Binnewies, W. Domke, J. Karbinski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *403*, 116–126.
- [358] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 219–229.
- [359] M. Binnewies, M. Schmidt, P. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 1295–1311.
- [360] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt, *Chemische Transportreaktionen*, De Gruyter, Berlin, **2010**, 639 S.
- [361] H. Rabeneck, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *395*, 69–76.
- [362] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *414*, 151–159.
- [363] M. Binnewies, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *395*, 77–81.
- [364] H. Schäfer, M. Trenkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *414*, 137–150.
- [365] M. Binnewies, *Chem. Unserer Zeit* **1986**, *20*, 141–145.

- [366] Biot, Boutron-Charlard, O. Henry, Barreswil, Rilliet, J. J. Pohl, *J. prakt. Chem.* **1852**, *56*, 53–64.
- [367] R. Kleinteich, *Glasbearbeitung Im Labor*, Umschau Verlag, Frankfurt am Main, **1959**, 76 S.
- [368] O. Hönigschmid, T. Johannsen, *Z. Naturforsch.* **1946**, *1*, 650–655.
- [369] T. Niemyski, Z. Olempska, *J. Less-Common Met.* **1962**, *4*, 235–243.
- [370] E. L. Gamble, H. S. Booth, H. Halbedel, *Inorg. Synth.* **1950**, *3*, 27–30.
- [371] K. H. Slotta, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1934**, *67*, 1028–1030.
- [372] *Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen*, 8. ed, (Hrsg.: Gmelin-Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete), bearb. von D. Koschel, L. Gmelin, R. J. Meyer, E. H. E. Pietsch, E. Fluck, Verl. Chemie [u.a.], Berlin, **1971**, 475 S.
- [373] W. F. Giauque, R. A. Ruehrwein, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 2626–2633.
- [374] W. J. Dulmage, W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.* **1951**, *4*, 330–334.
- [375] W. Manchot, W. Kampschulte, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 4984–4990.
- [376] C. Schöttle, S. Rudel, R. Popescu, D. Gerthsen, F. Kraus, C. Feldmann, J. Treptow, *ACS Omega* **2017**, *2*, 9144–9149.
- [377] R. D. Kozlova, V. A. Matyukha, N. V. Dedov, *Radiochemistry* **2007**, *49*, 130–134.
- [378] L. A. Silva, F. S. Lameiras, A. M. M. dos Santos, W. B. Ferraz, J. B. S. Barbosa, L. A. Silva, F. S. Lameiras, A. M. M. dos Santos, W. B. Ferraz, J. B. S. Barbosa, *REM - International Engineering Journal* **2017**, *70*, 59–62.
- [379] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 8., überarbeitete Auflage, Springer Spektrum, Wiesbaden, **2015**, 243 S.
- [380] C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, 3rd ed, Oxford University Press, Oxford ; New York, **2009**, 432 S.
- [381] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken, G. Teichert, *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, Springer-Verlag, **2015**, 536 S.
- [382] S. M. Gruner, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1994**, *4*, 765–769.

-
- [383] Y. Amemiya, T. Matsushita, A. Nakagawa, Y. Satow, J. Miyahara, J.-i. Chikawa, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **1988**, *266*, 645–653.
- [384] *User Manual - Xcalibur Series Single Crystal Diffractometers*, (Hrsg.: Oxford Diffraction Limited), Abingdon, Oxfordshire, **2003**, 160 S.
- [385] C. W. Struck, *Proceedings of the Seventh International Symposium on Physics and Chemistry of Luminescent Materials*, The Electrochemical Society, **1999**, 380 S.
- [386] E. I. Gorokhova, V. A. Demidenko, S. B. Mikhrin, P. A. Rodnyi, C. W. E. van Eijk, *IEEE Transactions on Nuclear Science* **2005**, *52*, 3129–3132.
- [387] *APEX2*, Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., **2014**.
- [388] *SADABS*, Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., **2000**.
- [389] *CrysalisCCD*, UK: Oxford Diffraction, **2008**.
- [390] *CrysalisRED*, UK: Oxford Diffraction, **2008**.
- [391] *LANA*, Version 1.54, Darmstadt, Germany: STOE & Cie GmbH, **2013**.
- [392] *X-RED Data Reduction for STADI4 and IPDS*, Darmstadt: STOE & Cie GmbH, **1998**.
- [393] *X-SHAPE Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction*, Darmstadt: STOE & Cie GmbH, **1998**.
- [394] G. Sheldrick, *SHELXS-97*, Göttingen (Germany), **1997**.
- [395] G. Sheldrick, *SHELXL-97*, Göttingen (Germany), **1997**.
- [396] G. Sheldrick, *SHELXL-2016/6*, Göttingen (Germany), **2016**.
- [397] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.
- [398] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- [399] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [400] K. Brandenburg, H. Putz, *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*, Bonn: Crystal Impact GbR, **2017**.
- [401] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615–619.
- [402] D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 171–178.

- [403] Sebastian A. Baer, Dissertation, Technische Universität München, Garching, **2012**.
- [404] B. Schmitt, C. Brönnimann, E. Eikenberry, F. Gozzo, C. Hörmann, R. Horisberger, B. Patterson, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **2003**, 501, 267–272.
- [405] F. Gozzo, A. Cervellino, M. Leoni, P. Scardi, A. Bergamaschi, B. Schmitt, *Z. Kristallogr.* **2010**, 225, 616–624.
- [406] *WinXPOW*, Version 3.3.0.1, Hilpertstrasse 10, 64295 Darmstadt, Germany: STOE & Cie GmbH, **2015**.
- [407] *ICDD (2003). PDF-2 2003 (Database)*, Newton Square, PA, United States of America: International Centre for Diffraction Data, **2003**.
- [408] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Jana2006. The Crystallographic Computing System*, Praha, Czech Republic: Institute of Physics, **2013**.
- [409] K. Reuter, S. S. Rudel, M. R. Buchner, F. Kraus, C. von Hänisch, *Chem. - Eur. J.* **2017**, 23, 9607–9617.
- [410] V. F. Sears, *Neutron News* **1992**, 3, 26–37.
- [411] J. Dawidowski, J. R. Granada, J. R. Santisteban, F. Cantargi, L. A. R. Palomino in *Experimental Methods in the Physical Sciences*, (Hrsg.: F. Fernandez-Alonso, D. L. Price), Neutron Scattering – Fundamentals, Academic Press, **2013**, S. 471–528.
- [412] M. Hoelzel, A. Senyshyn, N. Juenke, H. Boysen, W. Schmahl, H. Fuess, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **2012**, 667, 32–37.
- [413] H. Günzler, *IR-Spektroskopie*, 3. Auflage, VCH, Weinheim, **1996**, 397 S.
- [414] *OPUS V7.2*, Version 7.2, Ettlingen, Germany: Bruker Optik GmbH, **2012**.
- [415] *OriginPro 2017*, Version b9.4.380, OriginLAB Corporation, **2017**.
- [416] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Revised, CRC PR INC, Boca Raton, FL, **2011**, 207 S.
- [417] P. R. Griffiths, J. A. D. Haseth, J. D. Winefordner, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2 edition, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, **2007**, 560 S.
- [418] K. Fajans, H. Wolff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1924**, 137, 221–245.

- [419] F. Kraus, *Nachr. Chem.* **2011**, *59*, 1044–1049.
- [420] K. W. Bagnall, D. Brown, P. J. Jones, J. G. H. D. Preez, *J. Chem. Soc.* **1965**, 350–353.
- [421] J. H. Levy, J. C. Taylor, A. B. Waugh, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 672–674.
- [422] O. Hönigschmid, W. E. Schilz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1928**, *170*, 145–160.
- [423] T. Yoshimura, C. Miyake, S. Imoto, *J. Nucl. Sci. Technol.* **1971**, *8*, 498–502.
- [424] J. Herrmann, J. Suttle in *Inorganic Syntheses, Bd. 5*, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, S. 143–145.
- [425] D. M. Gruen, R. L. McBeth, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1968**, *4*, 299–303.
- [426] H. Berthold, H. Knecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *366*, 249–264.
- [427] T. Schleid, G. Meyer, L. R. Morss, *J. Less-Common Met.* **1987**, *132*, 69–77.
- [428] O. Hönigschmid, F. Wittner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1936**, *226*, 289–309.
- [429] R. M. Douglass, E. Staritzky, *Anal. Chem.* **1957**, *29*, 459–459.
- [430] W. Burk, D. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *344*, 306–315.
- [431] Marcel Chaigneau, M. P. Lebeau, *Compt. Rend.* **1956**, *242*, 263–265.
- [432] M. Ceccaldi, P. Goujon, J. Leicknam, G. Nief, *J. Phys. Phys. Appl.* **1963**, *24*, 65–68.
- [433] J. H. Levy, J. C. Taylor, P. W. Wilson, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1975**, *31*, 880–882.
- [434] O. J. C. Runnalls, *Can. J. Chem.* **1953**, *31*, 694–696.
- [435] J. Drożdżyński, *Coord. Chem. Rev.*, Coordination Chemistry in Poland **2005**, *249*, 2351–2373.
- [436] H. J. Berthold, H. Knecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *356*, 151–162.
- [437] A. Murasik, P. Fischer, W. Szczepaniak, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1981**, *14*, 1847.
- [438] A. Blair, H. Ihle, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 3795–3803.
- [439] G. W. Halstead, P. G. Eller, L. B. Asprey, K. V. Salazar, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2967–2969.
- [440] W. Lewis, *J. Photochem.* **1979**, *11*, 393–401.

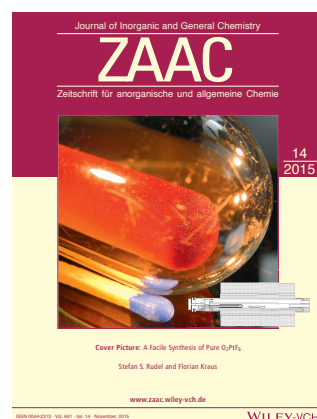
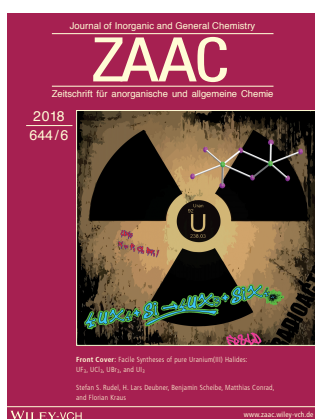
- [441] T. O'Donnell, D. Stewart, P. Wilson, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1438–1441.
- [442] T. A. O'Donnell, P. W. Wilson, H. J. Hurst in *Inorganic Syntheses, Bd. 16*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **1976**, S. 143–147.
- [443] D. Brown, J. A. Berry, J. H. Holloway, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1385–1388.
- [444] C. Zimmermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1881**, *14*, 1934–1939.
- [445] F. Lux, G. Wirth, K. W. Bagnall, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2807–2813.
- [446] D. L. Clark, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1771–1773.
- [447] P. Woidy, Dissertation, Technische Universität München, Garching, **2014**, 389 S.
- [448] M. Altmaier, X. Gaona, T. Fanghänel, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 901–943.
- [449] K. E. Knope, L. Soderholm, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 944–994.
- [450] C. Apostolidis, B. Schimmelpfennig, N. Magnani, P. Lindqvist-Reis, O. Walter, R. Sykora, A. Morgenstern, E. Colineau, R. Caciuffo, R. Klenze, R. G. Haire, J. Rebizant, F. Bruchertseifer, T. Fanghänel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6343–6347.
- [451] H. Moll, M. A. Denecke, F. Jalilehvand, M. Sandström, I. Grenthe, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1795–1799.
- [452] R. E. Wilson, S. Skanthakumar, P. C. Burns, L. Soderholm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8043–8045.
- [453] C. Hennig, J. Tutschku, A. Rossberg, G. Bernhard, A. C. Scheinost, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6655–6661.
- [454] F. Réal, M. Trumm, V. Vallet, B. Schimmelpfennig, M. Masella, J.-P. Flament, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 15913–15924.
- [455] R. E. Wilson, S. Skanthakumar, G. Sigmon, P. C. Burns, L. Soderholm, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2368–2372.
- [456] K. E. Knope, R. E. Wilson, S. Skanthakumar, L. Soderholm, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8621–8629.
- [457] K. M. Kadish, Y. H. Liu, J. E. Anderson, P. Charpin, G. Chevrier, M. Lance, M. Nierlich, D. Vigner, A. Dormond, . Belkalem, B., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6455–6462.

- [458] R. D. Rogers, A. H. Bond, M. M. Witt, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *182*, 9–17.
- [459] K. E. Knope, M. Vasiliu, D. A. Dixon, L. Soderholm, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4239–4249.
- [460] K. E. Knope, R. E. Wilson, M. Vasiliu, D. A. Dixon, L. Soderholm, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9696–9704.
- [461] S. Takao, K. Takao, W. Kraus, F. Emmerling, A. C. Scheinost, G. Bernhard, C. Hennig, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4771–4775.
- [462] L. Salmon, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1537–1542.
- [463] G. Lundgren, *Ark. Kemi* **1953**, *5*, 349–363.
- [464] G. Lundgren, *Ark. Kemi* **1952**, *4*, 421–428.
- [465] P. L. Arnold, *Nature* **2010**, *466*, 704–705.
- [466] H. J. Berthold, H. Knecht, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 453–453.
- [467] J. Selbin, M. Schober, J. D. Ortego, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 1385–1395.
- [468] I. Johns, A. Tevebaugh, E. Gladrow, K. Walsh, P. Chiotti, B. Ayers, F. Vaslow, R. Fisher in, United States Atomic Energy Commission [Unclassified and Declassified Reports Published by the Atomic Energy Commission and Its Contractors], Iowa State University, Ames, **1958**, S. 39–48.
- [469] N. Galkin, B. Sudarikov, V. Zaitsev, *At. Energ.* **1960**, *8*, 530–534.
- [470] W. Burk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *350*, 62–69.
- [471] W. Burk, *Z. Chem.* **1969**, *9*, 233–234.
- [472] H. Berthold, H. Knecht, *Naturwissenschaften* **1966**, *53*, 305–305.
- [473] G. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, *206*, 416–424.
- [474] P. Spacu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1936**, *230*, 181–186.
- [475] H. Berthold, H. Knecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 433–434.
- [476] H. J. Berthold, H. Knecht, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 428–428.
- [477] W. Burk, D. Naumann, *Z. Chem.* **1969**, *9*, 189–189.
- [478] G. W. A. Fowles, D. Nicholls, *J. Chem. Soc.* **1959**, *0*, 990–997.
- [479] F. W. Bergstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 2317–2323.

- [480] G. Tschirne, D. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *354*, 50–55.
- [481] J. M. Cleveland, G. H. Bryan, C. R. Heiple, R. J. Sironen, *Nucl. Technol.* **1975**, *25*, 541–545.
- [482] F. Kraus, S. A. Baer, A. J. Karttunen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1122–1130.
- [483] I. Haiduc, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *338*, 1–26.
- [484] R. J. Williams, D. R. Dillin, W. O. Milligan, *Acta Cryst. B* **1973**, *29*, 1369–1372.
- [485] R. Juza, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 290–300.
- [486] T. G. Müller, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **2016**.
- [487] P. Woidy, M. Bühl, F. Kraus, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7332–7337.
- [488] N. Bartlett, D. H. Lohmann, *J. Chem. Soc.* **1964**, 619–626.
- [489] O. Muller, R. Roy, *J. Less-Common Met.* **1968**, *16*, 129–146.
- [490] L. Wöhler, *Z. Anorg. Chem.* **1904**, *40*, 423–464.
- [491] L. Große, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* **1982**, *69*, 447–447.
- [492] M. Bork, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 417–424.
- [493] F. Kraus, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2014**, *70*, i43–i43.
- [494] L. A. Woodward, M. J. Ware, *Spectrochim. Acta* **1963**, *19*, 775–780.
- [495] A. G. Sharpe, *J. Chem. Soc.* **1950**, 3444–3450.
- [496] B. Cox, A. G. Sharpe, *J. Chem. Soc.* **1954**, *0*, 1798–1803.
- [497] H. I. Schlesinger, M. W. Tapley, *J. Am. Chem. Soc.* **1924**, *46*, 276–287.
- [498] T. E. Wheeler, T. P. Perros, C. R. Naeser, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3488–3489.
- [499] D. P. Mellor, N. C. Stephenson, *Aust. J. Sci. Res. Ser. A* **1951**, *4*, 406.
- [500] H. Henkel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *359*, 160–177.
- [501] V. Wilhelm, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *414*, 130–136.
- [502] O. Graudejus, A. P. Wilkinson, L. C. Chacón, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2794–2800.

- [503] B. Müller, M. Serafin, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 625–633.
- [504] O. Graudejus, B. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1076–1082.

7 Abdrucke der Publikationen



Dieser Abschnitt enthält Abdrucke aller zu dieser Dissertation beitragenden Publikationen in ihrer originalen Form in der Reihenfolge, wie sie in den Kapiteln 4 und 5 aufgeführt wurden. Begleitinformationen sind ebenfalls aufgeführt. Artikel 7.8 ist in der zur Begutachtung eingereichten Form abgedruckt. Jedem Artikel sind zugehörige bibliographische Angaben und lizenzrechtliche Hinweise vorangestellt.

7.1 Facile syntheses of pure uranium halides: UCl_4 , UBr_4 and UI_4

Stefan S. Rudel,^{a,b} and Florian Kraus^{*a,b}

^a Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße 4, 35032 Marburg, Germany

^b WZMW, Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg, Germany

Dalton Trans. **2017**, *46*, 5835–5842.

DOI: 10.1039/c7dt00726d

Reproduced from S. S. Rudel and F. Kraus, *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 5835, with permission from The Royal Society of Chemistry.



Cite this: *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 5835

Received 27th February 2017,
Accepted 1st April 2017

DOI: 10.1039/c7dt00726d

rsc.li/dalton

Facile syntheses of pure uranium halides: UCl_4 , UBr_4 and UI_4 †

Stefan S. Rudel^{a,b} and Florian Kraus^{id}*^{a,b}

Herein we describe convenient lab scale syntheses of several uranium(iv) halides of high purity by reaction of AlX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ and I) with UO_2 , which is readily available by reduction of uranyl salts like $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. UCl_4 , UBr_4 , and UI_4 are obtained in the form of aggregates of large single crystals. Their identities and purity were checked by powder X-ray diffraction, IR spectroscopy and elemental analysis. The syntheses introduced here avoid the need for pure metallic uranium and are based on more readily available starting materials, UO_2 , which does not even have to be pure, and the respective aluminium halide. Chemical vapor transport (CVT) is applied *in situ* for purification of the products.

Introduction

Uranium chemistry has experienced a renaissance over the past 10 years – which is expressed in half of the uranium related CSD entries added during this period of time.^{1,2} Following the syntheses of famous compounds like uranocene $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$,³ the first actinide carbonyl complex,^{4,5} or the first dinitrogen complex of an f element,⁶ remarkable compounds have been synthesized in recent years. Amongst many others, apparently simple molecules like the first uranium nitrosyl complex,⁷ amides like $[\text{U}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_4]$,⁸ and even a terminal nitride complex have been discovered.⁹ Coordination by heavier pnictides has been scarcely explored, yet there are examples of phosphino and arsino complexes, as well as phosphinidene.^{10,11} Uranium has been proven to be stable in the unusual oxidation state +II while the long accepted existence of a U(0) complex has been questioned.^{12–14} Enormous progress has been made in the fields of electrocatalytic H_2 production,¹⁵ small molecule activation,^{16,17} and single molecule magnets.¹⁸

This progress had been spurred by the development of a synthesis of the easily accessible $[\text{UI}_3(\text{THF})_4]$, which is largely used as a readily soluble starting material for coordination chemistry.¹⁹ In 2008 $\text{UI}_4(\text{OEt}_2)_2$ was made accessible by sonication of a mixture of I_2 and uranium in Et_2O .²⁰ Similar syntheses with improved stability and ligands with weaker donor characteristics – $[\text{UI}_4(1,4\text{-dioxane})_2]$, $[\text{UCl}_4(1,4\text{-dioxane})_2]$, and $[\text{UI}_3(1,4\text{-dioxane})_{1.5}]$ – were introduced in 2011.²¹ UCl_3 was

made accessible in the form of its pyridine adduct.²² And, very recently, a facile synthesis of phosphine oxide stabilized UCl_4 was presented.²³ Other uranium halides usually require much less convenient conditions for their preparation.

However in solid state chemistry, or for instance for the exploration of reactions with weakly coordinating ligands like heavier pnictogen donors,¹⁰ pure and solvent-free starting products are strongly preferable. Besides this requirement, the reactants being oxygen or moisture free, as well as the exclusion of air, is essential to avoid unwanted side products, especially in the case of small scale batches. The oxophilicity of uranium otherwise will inevitably lead to oxygen containing byproducts. In previous experiments on the ammonolysis reactions of uranium halides in liquid ammonia, for example, we encountered oxo-bridged complexes as well as products containing uranyl cations as side products. These will be published elsewhere.

The halides of uranium(iv) have been known since the very beginnings of uranium chemistry when Pélégot produced UCl_4 in 1842 by reacting a mixture of UO_2 and carbon with Cl_2 .²⁴ Thus, a large variety of syntheses have evolved over time. Especially in the efforts to create a nuclear weapon (the Manhattan project),²⁵ a lot of knowledge on the basic chemistry of uranium was gathered, most of which was connected to the separation, purification and enrichment of uranium.²⁶

The most important lab scale syntheses will be discussed in the following: as UCl_4 was initially used for isotope separation in the electromagnetic isotope separation process,²⁷ a large variety of methods for its synthesis were investigated. An overview of the available reactions is presented in the literature.²⁶ The method most commonly used in the laboratory is refluxing UO_3 or its hydrate in hexachloropropene at 190 °C.²⁸ Purification can be achieved by high vacuum sublimation or chemical vapor transport.^{29,30} The crystal structure of UCl_4 was

^aFachbereich Chemie Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Str. 4, 35032 Marburg, Germany. E-mail: florian.kraus@chemie.uni-marburg.de; Fax: +49 6421 28 25669

^bWZMW, Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available: Infrared spectra of UCl_4 , UBr_4 , and UI_4 . See DOI: 10.1039/c7dt00726d

revised by Meyer and Schleid using a novel synthesis from UH_3 and NH_4Cl by decomposing the intermediate $(NH_4)_2UCl_6$.³¹

UBr_4 can be prepared by reaction of a red glowing mixture of UO_2 and an excess of carbon with bromine.³² Also, uranium metal, UH_3 , or many other uranium compounds such as UN , UC , or US_2 can be reacted with bromine. For further reactions and their conditions, refer to ref. 26. Purification of UBr_4 may be achieved by sublimation in a stream of dry nitrogen at 700–800 °C, but it also leads to partial decomposition to UBr_3 .^{26,32}

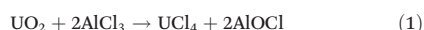
Least work is reported for the preparation of uranium iodides. UI_4 easily decomposes into UI_3 and I_2 even at room temperature, so a sufficiently high pressure of I_2 must be ensured during its synthesis. Both, UI_3 and UI_4 , are usually synthesized by reaction of uranium metal with iodine at a temperature of 530 °C.^{26,33}

However, uranium metal as a starting material, at least in Germany and the EU, is nowadays not easily available, especially not in a pure state. Also to our knowledge, there is no convenient lab scale method for the purification of either uranium metal, uranium oxides or UH_3 . For this reason, we were searching for alternative syntheses of uranium halides.

Results and discussion

Preparation of UCl_4

When we first tried to synthesize pure UCl_4 , we used the reaction of UO_3 with C_3Cl_6 .²⁸ However, we always observed some unknown crystalline impurity in the resulting greenish UCl_4 powder. We achieved even worse results *via* the carbochlorination of UO_2 , as often, UO_2 or carbon remained in the product. In an attempt to purify this product by an endothermic stationary chemical vapor transport reaction from 350 to 250 °C using $AlCl_3$ as the transport agent, single crystalline UCl_4 was obtained.³⁰ Additionally, we found all residual UO_2 being converted to UCl_4 , leaving $AlOCl$ as a byproduct in the source side of the ampoule, according to eqn (1).



UO_2 had been reported previously to react readily with $AlCl_3$ at 250 °C, but isolation of the product did not succeed, presumably because the chemical transport of UCl_4 with $AlCl_3$ had not been studied until later.^{26,30,34–37}

Using the method presented here, the synthesis and purification of UCl_4 can be significantly shortened and simplified: UO_2 is directly reacted with $AlCl_3$ according to eqn (1) at a temperature of 200–250 °C in a flame sealed glass ampoule (regular borosilicate lab glass) under vacuum. The reaction is carried out until the color of this mixture changes from brown to green (at room temperature; UCl_4 turns brownish at reaction temperature).²⁹ Four hours of reaction time are usually sufficient. Subsequently, the ampoule is placed in a temperature gradient from 350 to 250 °C to perform the endothermic chemical transport with an excess of $AlCl_3$.³⁰ The vapor pressure of $AlCl_3$ was reported to be 7.25 bar at 256 °C.³⁸ Thus, keeping the temperature at 200–250 °C before all but the

excess of $AlCl_3$ is reacted ensures that the bursting pressure of the ampoule will not be exceeded.³⁹ The excess of $AlCl_3$ is chosen such that a pressure of approximately one bar of Al_2Cl_6 is generated at the transport temperature of 350 °C, assuming that all Al is present in the form of Al_2Cl_6 and complying with the ideal gas law. For calculations of the appropriate amount of the transport reagent and for information on the conduction of a chemical vapor transport reaction, see the literature.³⁰

With this one batch reaction, highly pure UCl_4 is obtained in the form of green lustrous single crystals of several millimeters edge length, which can be seen in Fig. 1. The synthesis and transport of 8 g of UCl_4 takes two to three days. The yield is essentially quantitative. In the source side, only the colorless powder of $AlOCl$, and the excess of $AlCl_3$ remain.

The synthesis tolerates partially oxidized UO_2 . Uranyl chloride is formed in this case, which is not as volatile as UCl_4 under the applied conditions. For batches larger than about one gram, we recommend shaking the ampoule from time to time in order to break up the sintered $AlOCl/UCl_4$ mixture. Using a vortex mixer commonly used in biochemical labs proved to be suitable for this task.

Fig. 2 shows the powder X-ray diffraction pattern of ground crystals of UCl_4 , obtained by the described method. The refined lattice parameters $a = 8.30361(2)$ and $c = 7.48498(2)$ Å of the tetragonal lattice are in accordance with the results of Meyer and Schleid ($a = 8.3018(4)$, $c = 7.4813(6)$ Å).³¹

The ATR IR spectrum (Fig. S1†) shows no intensity from 4000 to 400 cm^{-1} . IR bands of UCl_4 should be observed at 270, 240, 153, and 102 cm^{-1} , so there is no IR activity expected in the measured region.⁴⁰

Also, there is no hint of characteristic bands of common impurities like the uranyl cation (asymmetric stretching: ~ 911 – 960 cm^{-1})⁴¹ or hydrolysis products that would be indicated by bands in the hydroxyl stretching region. The purity of the product is further shown by elemental analysis.

In some experiments, a small amount of a white nonvolatile byproduct covered the wall of the ampoules and also parts of the product. We assumed this to be $AlOCl$ from a reaction of $AlCl_3$ with the glass wall which is formally shown in eqn (2). Etching of fused silica was reported for transport reactions with $AlCl_3$, whereas in this case, kinetic hindrance prevents this below 600 °C.⁴²

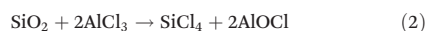


Fig. 1 Photography of crystals of UCl_4 , obtained by the described synthesis method. The height of the picture corresponds to ~ 15 mm.

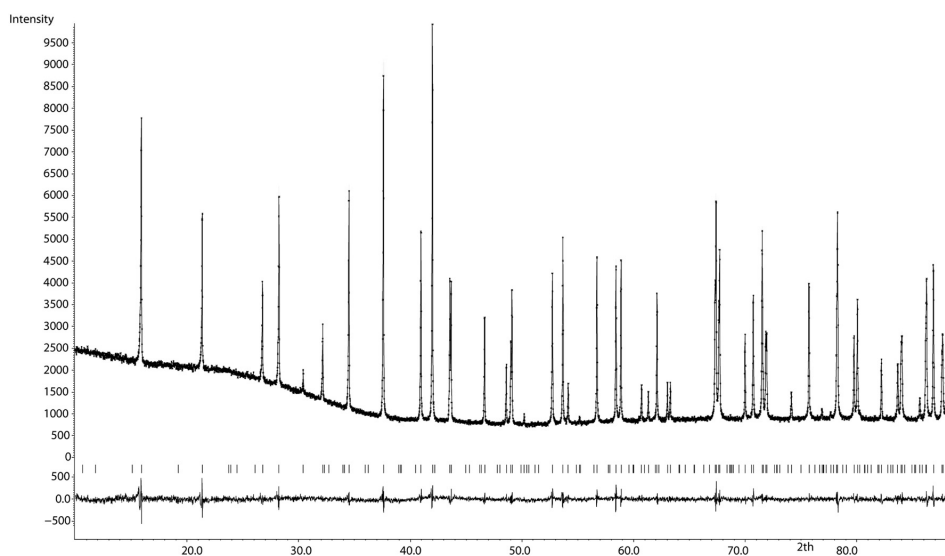


Fig. 2 Powder X-ray diffraction pattern of UCl_4 with Le Bail fitting. The calculated reflection positions are represented by strokes below the observed and calculated powder pattern. The difference curve is plotted underneath. Profile R factors: $R_p = 2.30\%$, $wR_p = 3.02\%$, $GOF = 1.11$.

As the amount was too small to prove this by powder X-ray diffraction, we reacted borosilicate glass powder with AlCl_3 at the transport temperature. A liquid, assumed to be SiCl_4 or BCl_3 condensed on the glass wall after cooling a spot with a dry ice pellet. The presence of AlOCl in the solid residue was shown by powder X-ray diffraction.

Preparation of UBr_4

The reaction of UO_2 with AlBr_3 proceeds in a similar way. The ideal temperature gradient for the endothermic transport reaction is 350 to 230 °C. However, due to the higher reactivity of AlBr_3 , the side reaction with the glass ampoule (analogous to reaction (2)), which only marginally occurs in the case of AlCl_3 , becomes strongly noticeable. In many cases, the sink of the transport ampoule not only contained UBr_4 mostly in the form of crooked, large orange brown, plate like crystals (Fig. 3), but also white powder of AlOBr .

For this reason, we reduced the pressure of excess Al_2Br_6 to 100–200 mbar (calculated as before), which results in a reduced transport rate, but improved purity of the product. The transport of 8 g UBr_4 takes about one week. The yield varies depending on the side reaction. Practically, the reaction is quantitative. In some cases, the transport reagent is consumed by the side reaction, before all UBr_4 is transported from the source to sink. In such cases, the left-overs in the source side of the ampoule can be collected and recycled in another batch. The synthesis tolerates partially oxidized UO_2 , but bromine is then formed as a byproduct. This reduces the amount of available AlBr_3 .

Fig. 4 shows the powder X-ray diffraction pattern of ground crystals of UBr_4 , produced by the described method. The



Fig. 3 Photography of UBr_4 -crystals inside the transport ampoule. The height of the picture corresponds to ~15 mm.

refined lattice parameters $a = 11.0665(2)$, $b = 8.8128(2)$, $c = 7.0794(2)$ Å, $\beta = 94.450(2)^\circ$, and $V = 688.34(3)$ Å³ of the monoclinic lattice are in accordance with the results of Taylor and Wilson ($a = 11.04(2)$, $b = 8.76(2)$, $c = 7.04(1)$ Å, $\beta = 94.05(8)^\circ$, and $V = 679.1$ Å³).⁴³

The ATR IR spectrum (Fig. S2†) shows no intensity from 4000 to 400 cm^{-1} . The antisymmetrical U–Br stretching band of UBr_4 should be observed at 233 cm^{-1} , so there is no IR activity to be expected in the measured region.⁴⁴ Also, there is no hint of characteristic bands of common impurities like the uranyl cation (asymmetric stretching: ~911–960 cm^{-1})⁴¹ or hydrolysis products that would be indicated by bands in the hydroxyl stretching region.

Preparation of UI_4

Some investigations had been carried out on the chemical vapor transport of uranium with iodine *via* UI_4 in the iodine (van Arkel–de Boer) process.⁴⁵ Further interest lay in the field

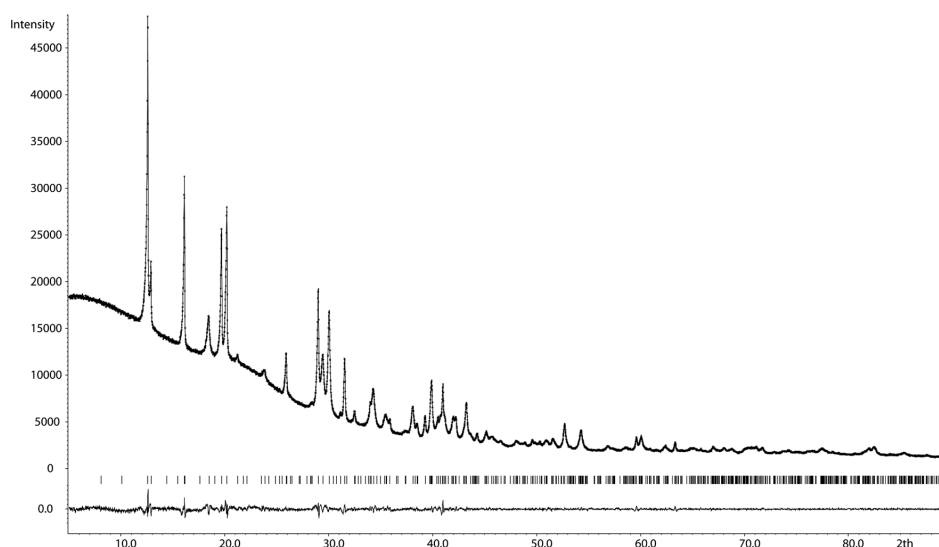


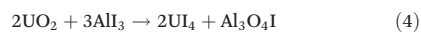
Fig. 4 Powder X-ray diffraction pattern of UBr_4 with Le Bail fitting. The calculated reflection positions are represented by strokes below the observed and calculated powder pattern. The difference curve is plotted underneath. Profile R factors: $R_p = 1.33\%$, $wR_p = 1.82\%$, $GOF = 1.42$.

of UI_4 gas discharge lamps. Within this scope, the reaction of uranium oxide with AlI_3 at $450\text{ }^\circ\text{C}$ was used for the synthesis of UI_4 , which was subsequently isolated by sublimation in a high vacuum.^{46–48}

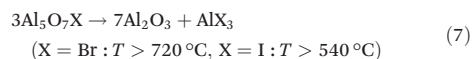
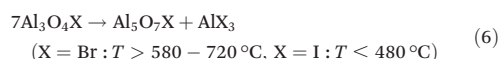
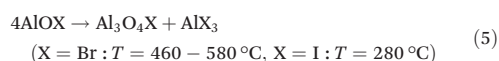
Since UI_4 is prone to decomposition even at room temperature according to eqn (3), sublimation in a vacuum is not the preferable purification method on a preparative scale. We added an excess of iodine to the chemical transport reaction in order to prevent the decomposition.



For the chemical vapor transport of UI_4 , a higher temperature of $430\text{ }^\circ\text{C}$ is necessary compared to UCl_4 and UBr_4 . At this temperature, the metathesis reaction does not form $AlOI$, but Al_3O_4I , so the composition of the reactants has to be adapted to the stoichiometry shown in eqn (4).⁴⁹



The reactivity of the aluminium oxyhalides (eqn (5)–(7)) might be the reason why former attempts to produce UX_4 from UO_2 and AlX_3 did not result in pure products. These authors assumed Al_2O_3 to be the byproduct of the metathesis reactions (eqn (1) and (4)) which only is formed at high temperatures ($>540\text{ }^\circ\text{C}$ for $AlOI$; $>720\text{ }^\circ\text{C}$ for $AlOBr$ and $AlOCl$).^{26,49} This incorrect assumption results in a lack of aluminium halide for the full conversion of the uranium oxide.



As is the case for UBr_4 , the excess of AlI_3 has to be reduced to prevent impurities from the reaction of AlI_3 with borosilicate glass. The best results were achieved with a pressure of ~ 50 mbar of Al_2I_6 (calculated as before) and a pressure of 1 bar of I_2 at $430\text{ }^\circ\text{C}$. A large batch of 8 g of UI_4 thus takes about two weeks for transport. Just like the yield of the UBr_4 synthesis, the yield of UI_4 is also quantitative in principle, but varies due to side reactions. Residues can be fed back into new batches, which results in an overall quantitative yield with respect to uranium. The synthesis tolerates partially oxidized UO_2 , but iodine is then formed as a byproduct. This reduces the amount of available AlI_3 . AlI_3 can also be produced *in situ*



Fig. 5 Photography of UI_4 -crystals inside the transport ampoule. The height of the picture corresponds to ~ 15 mm.

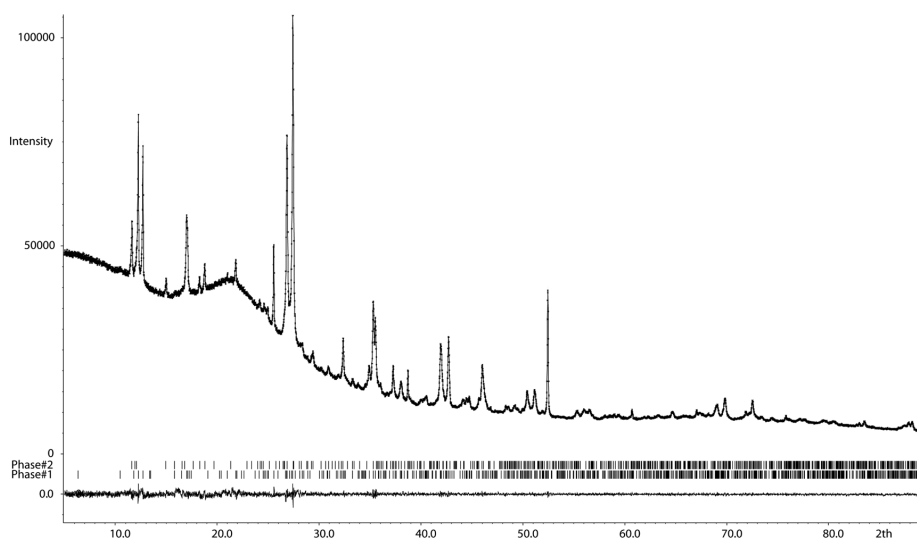


Fig. 6 Powder X-ray diffraction pattern of UI_4 with Le Bail fitting. The calculated reflection positions are represented by strokes below the observed and calculated powder pattern. The difference curve is plotted underneath. Profile R factors: $R_p = 1.04\%$, $wR_p = 1.33\%$, $GOF = 1.86$. Phase #1 = monoclinic UI_4 ,⁵⁰ phase #2 = triclinic modification of UI_4 ,⁵¹ presumably formed upon grinding the monoclinic phase.

from the elements. A photograph of the obtained black, lath-like UI_4 crystals is shown in Fig. 5.

Fig. 6 shows the powder X-ray diffraction pattern of coarsely ground crystals of UI_4 , produced by the described method. We observed reflections of two modifications of UI_4 in the diagram. The refined lattice parameters of the monoclinic main phase $a = 13.9582(2)$, $b = 8.4708(2)$, $c = 7.5134(2)$ Å, $\beta = 90.644(2)^\circ$, and $V = 888.3$ Å³ are in accordance with the results of Levy and co-workers ($a = 13.967(6)$, $b = 8.472(4)$, $c = 7.510(3)$ Å, $\beta = 90.54(5)^\circ$, and $V = 888.7$ Å³).⁵⁰ The nature of the triclinic second phase with lattice parameters $a = 7.6200(3)$, $b = 7.6706(3)$, $c = 7.5841(3)$ Å, $\alpha = 96.161(4)^\circ$, $\beta = 102.772(3)^\circ$, $\gamma = 89.461(3)^\circ$ and $V = 429.8$ Å³ is unknown, yet it is listed as a modification of UI_4 in the ICDD powder database ($a = 7.6120(10)$, $b = 7.6570$, $c = 7.5770(10)$, $\alpha = 96.440(10)$, $\beta = 102.720(10)$ and $\gamma = 89.350(10)$).⁵¹ Since we only observed the monoclinic phase when we examined single crystals, we assume that this second phase is formed during the grinding of the sample, as the chain structure of the main phase can easily be deformed. The growing intensities of the corresponding reflexions upon grinding with additives like diamond powder support this conjecture.

The ATR IR spectrum (Fig. S3†) shows no intensity from 4000 to 400 cm^{-1} . To our knowledge, no IR spectrum of UI_4 has been reported yet. However, no U–I stretching band is to be expected in the measured region, which is also shown by the measurement. Also, there is no hint of characteristic bands of common impurities like the uranyl cation (asymmetric stretching: ~ 911 – 960 cm^{-1})⁴¹ or hydrolysis products that would be indicated by bands in the hydroxyl stretching region.

Conclusions

Uranium(IV) halides UX_4 ($X = Cl, Br$ and I) were synthesized from easily available uranium dioxide and the respective aluminium halides in a one-pot synthesis in the form of large crystalline aggregates in amounts of up to eight grams. This method avoids the need for uranium metal or uranium hydride as well as complex apparatus.

Experimental section

All the work was carried out excluding humidity and air under an atmosphere of dried and purified argon (5.0, Praxair) using high-vacuum glass lines or a glovebox (MBraun), if not stated otherwise. Aluminium chloride and bromide (Merck, 98%/Alfa Aesar, 98%) were purified by sublimation *in vacuo*. Iodine was sublimed *in vacuo* twice, the first time from phosphorous pentoxide. Aluminium (Fluka, purum >99%), as well as uranyl nitrate (Riedel de Haën, zur Analyse), was used as supplied.

All glass vessels were made of borosilicate glass and flame-dried under vacuum before use.

For the syntheses, glass ampoules were used as shown in Fig. 7. These ampoules are equipped with a NS14.5 ground joint and a constriction at position a for easy flame sealing. A constriction at position b at one-third of the ampoule length is used for facilitated breakup of the ampoule and prevents the mixing of loose crystals in the sink with the residual powder in the source of the transport ampoule. The length of the sealed ampoule is 16 cm and the outer diameter is 19 mm with

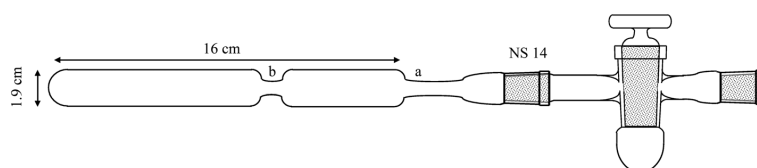


Fig. 7 Ampoule used for the synthesis and purification of uranium(IV) halides.

1.3 mm wall thickness, resulting in approximately 34 ml of volume. The pressure resistance according to Schott Duranglas GmbH³⁹ is 10.3 ± 0.8 bar. The ampoules are filled inside a glove box with a long funnel to prevent the contamination of the sink and the sealing constraint with nonvolatile substances, which is problematic for flame sealing. A stopcock attached to the ground joint allows the transfer to a Schlenk line. There the content of the ampoule is cooled with liquid nitrogen and the ampoule is flame sealed under vacuum after pumping off the argon. The batch size is limited due to diffusion problems. Batches, larger than ~ 1 g of UO_2 often lead to reduced yield due to a clogged ampoule. For the larger batches described in the following, we used ampoules of the same length, but with an outer diameter of 24 mm and a wall thickness of 2 mm. The reaction, as well as the chemical transport, was performed in standard single zone tubular furnaces, using their natural temperature gradient. The ampoule length and thus calculation of the amount of the transport reagent have to be adjusted to the temperature gradient in the respective furnace.

Preparation of UO_2

26.2 g of $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (52 mmol) were decomposed to 14.5 g U_3O_8 (17 mmol) by heating to 700 °C in air for 7 h inside an open fused silica test tube. The black product was powdered in air and reduced in a stream of hydrogen at 800 °C for 8 h to obtain 13.8 g (51 mmol, 98%) of phase pure UO_2 .

Preparation of UCl_4

Small batch. An ampoule was charged with 1.080 g UO_2 (4 mmol) and 1.0667 + 0.177 g $AlCl_3$ (8 mmol + transport agent) and flame sealed under vacuum (1×10^{-3} mbar). The starting products were reacted at 250 °C for 5 hours before the transport reaction was conducted with a source temperature of 350 °C and a sink temperature of 250 °C. 1.476 g (3.9 mmol, 97%) of dark green crystals of UCl_4 were extracted after three days of transport.

Large batch. An ampoule was charged with 6.000 g UO_2 (22 mmol) and 6.270 g $AlCl_3$ (48 mmol) and treated as above. After three days 8.336 g (22 mmol, 99%) UCl_4 were extracted.

Typical elemental analysis: U: 62.4%, Cl: 37.0% (calculated: U: 62.7%, Cl: 37.3%).

Preparation of UBr_4

Small batch. An ampoule was charged with 544 mg UO_2 (2 mmol) and 1075 + 65 mg $AlBr_3$ (4 mmol + transport agent)

and flame sealed under vacuum (1×10^{-3} mbar). The starting products were reacted at 250 °C for 12 hours before the transport reaction was conducted with a source temperature of 350 °C and a sink temperature of 230 °C. 991 mg (2.2 mmol, 88%) of large brown plate-shaped crystals were extracted after 6 days.

Large batch. An ampoule was charged with 4.000 g UO_2 (15 mmol) and 8.000 g $AlBr_3$ (30 mmol) and treated as above. After eight days 7.992 g (14 mmol, 97%) UBr_4 were extracted.

Typical elemental analysis: U: 42.4%, Br: 57.2% (calculated: U: 42.7%, Br: 57.3%).

Preparation of UI_4

Small batch. An ampoule was charged with 270 mg UO_2 (1 mmol), 65 mg Al (2.4 mmol), and 2670 mg I_2 (10.5 mmol) and flame sealed under vacuum (1×10^{-3} mbar). The starting products were reacted at 150 °C for 1 hour to prevent a too vigorous reaction of Al and I_2 followed by 350 °C for 6 hours before the transport reaction was conducted with a source temperature of 450 °C and a sink temperature of 300 °C. 607 mg (0.8 mmol, 81%) of black lath-like crystals were extracted after eight days.

Large batch. An ampoule was charged with 3.000 g UO_2 (11 mmol), 0.485 g Al (18 mmol) and 7.150 g I_2 (28 mmol) and treated as above. After 17 days 7.459 g (10 mmol, 90%) UI_4 were extracted.

Typical elemental analysis: U: 31.9%, I: 67.9% (calculated: U: 31.9%, I: 68.1%).

Powder X-ray diffraction

Powder X-ray diffraction was conducted at room temperature with a STOE Stadi MP powder diffractometer using $Cu-K_{\alpha 1}$ radiation, a Ge monochromator and a Mythen1K detector. Samples were powdered in agate mortars under a glovebox atmosphere, and sealed inside 0.3 mm capillaries made out of borosilicate glass, which were flame-dried in a vacuum before use.

Phase analysis was carried out with WinXPOW,⁵² using the ICDD-Database.⁵³ Le Bail fitting was done in JANA 2006.⁵⁴

IR spectroscopy

IR-spectra were recorded with a Bruker alpha FT-IR-spectrometer using a Diamond ATR unit with a resolution of 4 cm^{-1} inside a glovebox. Spectra were processed with the OPUS software package.⁵⁵

Elemental analysis

All samples were weighed on a microbalance (Mettler-Toledo WXT26T) inside a glove box and filled into small PTFE vials. Water was introduced with a syringe through a tightly fitting hole in the lid to prevent the loss of material during hydrolysis. The uranium content was determined by atomic emission spectroscopy (Agilent 4200 MP-AES) using the 424.166 nm spectral line. Samples were acidified with sulfuric acid. The chloride content was determined by potentiometric titration with silver nitrate (Metrohm 803 Titrand + Mettler Toledo DM141-SC Silver electrode). Bromide and iodide contents were determined by titration with silver nitrate solution according to the method of Fajans.⁵⁶

Acknowledgements

F. K. thanks the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for a Heisenberg professorship. We thank Heike Mallinger, Clemens Pietzonka, and Uwe Linne for conducting the elemental analyses as well as our master's students Maik Assmann and Elke Dornsiepen for doing some of the experimental work.

References

- M. B. Jones and A. J. Gaunt, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 1137–1198.
- S. T. Liddle, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 8604–8641.
- A. Streitwieser Jr. and U. Müller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 7364–7364.
- J. G. Brennan, R. A. Andersen and J. L. Robbins, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 335–336.
- J. Parry, E. Carmona, S. Coles and M. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 2649–2650.
- W. J. Evans, S. A. Kozimor and J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 14264–14265.
- N. A. Siladke, K. R. Meihaus, J. W. Ziller, M. Fang, F. Furche, J. R. Long and W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(2), 1243–1249.
- A. J. Lewis, U. J. Williams, P. J. Carroll and E. J. Schelter, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**(13), 7326–7328.
- D. M. King, F. Tuna, E. J. L. McInnes, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake and S. T. Liddle, *Science*, 2012, **337**, 717–720.
- S. S. Rozenel, P. G. Edwards, M. A. Petrie and R. A. Andersen, *Polyhedron*, 2016, **116**, 122–126.
- B. M. Gardner, G. Balázs, M. Scheer, F. Tuna, E. J. L. McInnes, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake and S. T. Liddle, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 4484, (*Angew. Chem.*, 2014, **126**, 4573).
- M. R. Macdonald, M. E. Fieser, J. E. Bates, J. W. Zillner, F. Furche and W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 13310.
- H. S. La Pierre, A. Scheurer, F. W. Heinemann, W. Hieringer and K. Meyer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 7158, (*Angew. Chem.*, 2014, **126**, 7286).
- S. Fortier, J. Veleta, A. Pialat, J. Le Roy, K. B. Ghiassi, M. M. Olmstead, A. Metta-magaña, M. Murugesu and D. Villagrán, *Chem. – Eur. J.*, 2016, **22**, 1931–1936.
- D. P. Halter, F. W. Heinemann, J. Bachmann and K. Meyer, *Nature*, 2016, **530**, 317–321.
- P. L. Arnold and Z. R. Turner, *Nat. Rev. Chem.*, 2017, **1**, 0002.
- H. S. La Pierre and K. Meyer, Activation of Small Molecules by Molecular Uranium Complexes, in *Progress in Inorganic Chemistry*, ed. K. D. Karlin, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, vol. 58, 2014, DOI: 10.1002/9781118792797.ch05.
- V. Mougél, L. Chatelain, J. Pécaut, R. Caciuffo, E. Colineau, J.-C. Griveau and M. Mazzanti, *Nat. Chem.*, 2012, **4**, 1011–1017.
- D. L. Clark, A. P. Sattelberger, S. G. Bott and R. N. Vrtis, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 1771.
- C. D. Carmichael, N. A. Jones and P. L. Arnold, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 8577.
- M. J. Monreal, R. K. Thomson, T. Cantat, N. E. Travia, B. L. Scott and J. L. Kiplinger, *Organometallics*, 2011, **30**, 2031–2038.
- H. S. La Pierre, F. W. Heinemann and K. Meyer, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 3962–3964.
- J. J. Kiernicki, M. Zeller and S. C. Bart, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2017, **129**, 1117–1120.
- E.-M. Péligot, *Ann. Chim. Phys.*, 1842, **5**, 5–20.
- H. Goldwhite, *J. Fluorine Chem.*, 1986, **33**, 109–132.
- J. J. Katz and E. Rabinowitch, *The Chemistry of Uranium – Part I The Element, Its Binary and Related Compounds*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London, 1951.
- R. G. Hewlett and O. E. Anderson Jr., *A History of the United States Atomic Energy Commission, The New World, 1939/1946*, The Pennsylvania State University Press, University Park, Pennsylvania, 1962.
- J. A. Hermann and J. F. Suttle, *Inorg. Synth.*, 1957, **5**, 143–145.
- T. Yoshimura, C. Miyake and S. Imoto, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 1971, **8**, 498–502.
- H. Schäfer, M. Binnewies, W. Domke and J. Karbinski, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1974, **403**, 116–126.
- T. Schleid and G. Meyer, *J. Less-Common Met.*, 1987, **132**, 69–106.
- O. Höningsschmid and F. Wittner, *Z. Anorg. Chem.*, 1915, **226**, 289–309.
- K. W. Bagnall, D. Brown, P. J. Jones and J. G. H. Du Preez, *J. Chem. Soc.*, 1965, 350–353.
- E. Hereczyńska, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 1973, **13**, 301–305.
- M. M. Gruen and R. L. Mcbeth, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 2625–2633.
- M. Binnewies and H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1973, **395**, 77–81.

7.1 Facile syntheses of pure uranium halides: UCl_4 , UBr_4 and UI_4

View Article Online

Paper

Dalton Transactions

- 37 H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1975, **414**, 151–159.
- 38 J. T. Viola, D. W. Seegmiller, A. A. Fannin Jr. and L. A. King, *J. Chem. Eng. Data*, 1977, **22**, 367–370.
- 39 Schott Ag, Mainz, Germany, 2017, http://www.schott.com/d/tubing/9d60ae04-a9db-4b63-82b3-7aebd5bad71e/schott-tubing_brochure_duran_english-en.pdf.
- 40 E. W. Bohres, W. Krasser, H.-J. Schenk and K. Schwochau, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1974, **36**, 809–813.
- 41 J. I. Bullock, *J. Chem. Soc. A*, 1969, 781–784.
- 42 H. Schäfer and M. Trenkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1975, **414**, 137–150.
- 43 J. C. Taylor and P. W. Wilson, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 1974, **30**, 2664–2667.
- 44 V. M. Kovba and I. V. Chikh, *J. Struct. Chem.*, 1983, **24**, 326–327.
- 45 T. Hashino and T. Kawai, *Trans. Faraday Soc.*, 1967, **63**, 3088–3100.
- 46 M. Chaigneau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, 886–888.
- 47 F. S. Tomkins and M. Fred, *J. Opt. Soc. Am.*, 1957, **47**, 1087–1088.
- 48 M. Ceccaldi, P. Goujon, J. P. Leicknam and G. Nief, *J. Phys. Phys. Appl.*, 1963, **24**, 65–68.
- 49 P. Hagenmuller, J. Rouxel, J. David, A. Colin and B. Le Neindre, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1963, **323**, 1–12.
- 50 J. H. Levy, J. C. Taylor and A. B. Waugh, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 672–674.
- 51 PDF 34-0212 (ICDD, 2003).
- 52 *STOE WinXPOW*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 2015.
- 53 *ICDD (2003). PDF-2 2003 (Database)*, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA.
- 54 V. Petricek, M. Dusek and L. Palatinus, *Jana 2006 – The crystallographic computing system*, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2017.
- 55 *OPUS*, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germany, 2012.
- 56 K. Fajans and H. Wolff, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1942, **137**, 221–245.

Supporting information:

IR spectra:

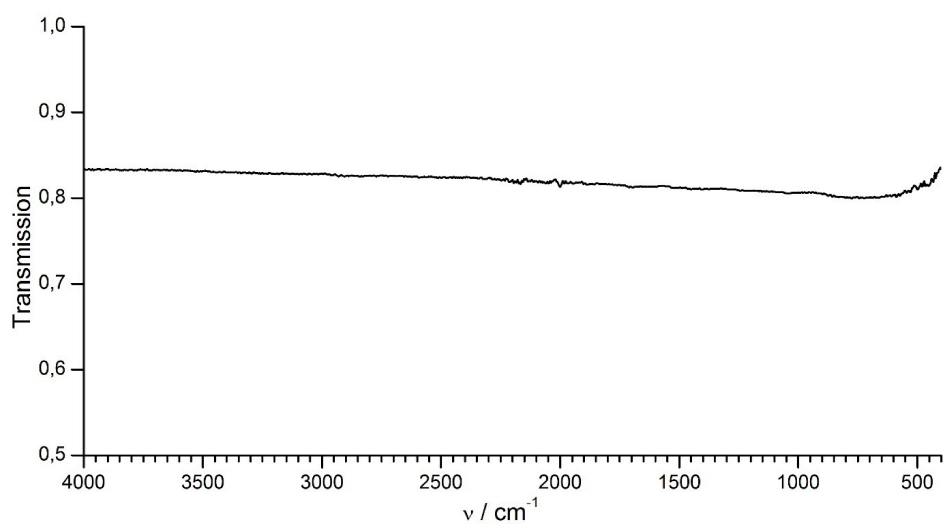


Figure S1. Diamond ATR-FTIR spectrum of UCl₄.

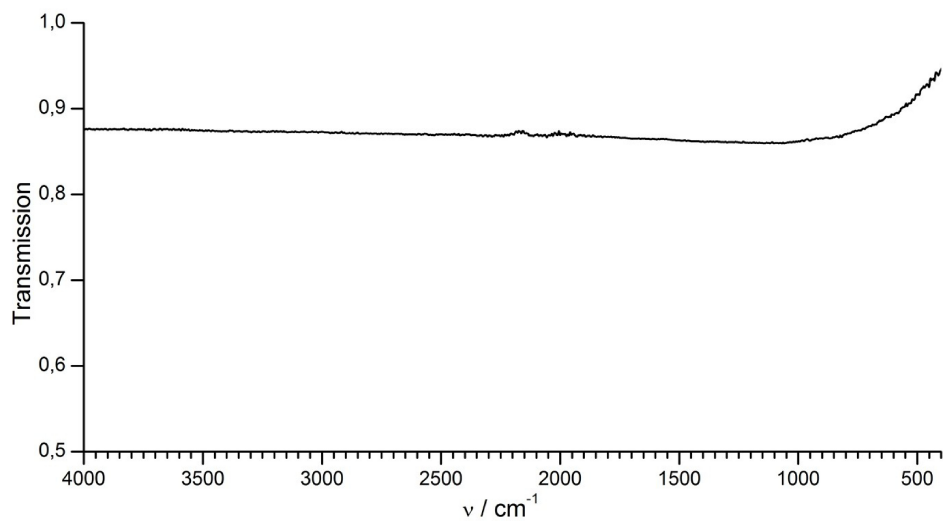


Figure S2. Diamond ATR-FTIR spectrum of UBr₄.

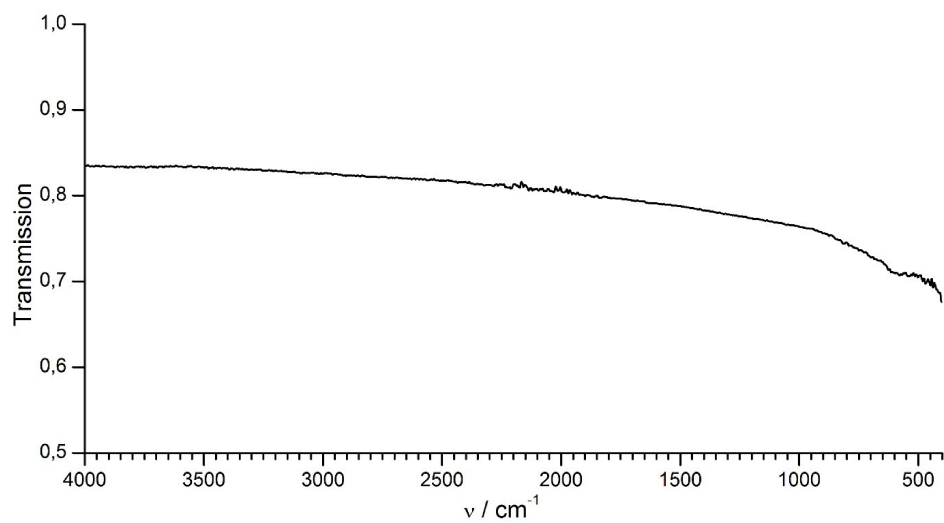


Figure S3. Diamond ATR-FTIR spectrum of UI_4 .

7.2 Facile Syntheses of pure Uranium(III) Halides: UF_3 , UCl_3 , UBr_3 , and UI_3

Stefan S. Rudel,^[a,b] H. Lars Deubner,^[a,b] Benjamin Scheibe,^[a,b] Matthias Conrad,^[a,b] and Florian Kraus*^[a,b]

[a] Fachbereich Chemie
Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße 4
35032 Marburg, Germany

[b] WZMW
Hans-Meerwein-Straße
35032 Marburg, Germany

Z. Anorg. Allg. Chem. **2018**, *644*, 323–329.

DOI: 10.1002/zaac.201700402

Reproduced with permission of John Wiley and Sons; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

Facile Syntheses of pure Uranium(III) Halides: UF₃, UCl₃, UBr₃, and UI₃

Stefan S. Rudel,^[a,b] H. Lars Deubner,^[a,b] Benjamin Scheibe,^[a,b] Matthias Conrad,^[a,b] and Florian Kraus*^[a,b]

Dedicated to Professor Hartmut Bärmighausen on the Occasion of his 85th Birthday

Abstract. Herein we describe a convenient lab scale synthesis for pure and solvent-free binary uranium(III) halides UCl₃, UBr₃, and UI₃. This is achieved by the reduction of the respective uranium(IV) halides with elemental silicon in borosilicate ampoules at moderate temperature. The silicon tetrahalides SiX₄ formed as a side product are utilized for the removal of excess starting material via a chemical vapor transport reaction. The syntheses introduced herein avoid the need for pure metallic uranium and are based on uranium(IV) halides synthesized from UO₂ and the respective aluminum halides and purified by chemi-

cal vapor transport. These uranium(III) halides are obtained in single crystalline form. A similar reaction yields UF₃ as a microcrystalline powder. However, no beneficial transport reaction occurs with this halide. Also, a higher temperature has to be applied and steel ampoules have to be used. The identities and purity of the products were checked by powder X-ray diffraction as well as IR spectroscopy. The synthesis of UI₃ enabled its crystal structure determination on single crystals for the first time. UI₃ crystallizes in the PuBr₃ structure type with space group type *Cmcm* and $a = 4.3208(9)$, $b = 13.923(3)$, $c = 9.923(2)$ Å, $V = 596.9(2)$ Å³, and $Z = 4$ at $T = 100$ K.

Introduction

Thanks to the regained popularity of uranium chemistry a variety of remarkable compounds has been discovered in recent years.^[1–23] UI₃ is widely used as a starting material for organometallic uranium chemistry, but usually in the form of its organic solvent adducts, like [UI₃(THF)₄] and the more stable [UI₃(1,4-dioxane)_{1.5}].^[24,25] For the synthesis of chlorides, [UCl₃(Py)₄] is utilized as a starting material, since a convenient synthesis is available.^[26] All these compounds have in common, that their coordinating solvent molecules often cannot be removed to yield the neat binary halides. In solid state chemistry, where comparatively harsh, high-temperature conditions are usually applied, decomposition of organic ligands could lead to the formation of undesired oxides or carbides of uranium, which will be reported elsewhere. But also for the investigation of the coordination of weak ligands, the absence of competing ligands is favorable. A straightforward non solid-state chemical synthesis for neat UI₃ in ethyl ether has been developed, but such UI₃ always contains some percent of unavoidable organic impurities which may not be desired.^[27] These could be removed by extraction with THF, which, however, introduces THF as a ligand.

* Prof. Dr. F. Kraus
E-mail: florian.kraus@chemie.uni-marburg.de

[a] Fachbereich Chemie
Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Str. 4
35032 Marburg, Germany

[b] WZMW
Hans-Meerwein-Straße
35039 Marburg, Germany

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201700402> or from the author.

The halides of uranium(III) and uranium(IV) are known to chemists since *Péligot* synthesized UCl₄ in 1842 and reduced it with hydrogen to obtain UCl₃.^[28] Various methods for their syntheses have been discovered over time which are either more or less sophisticated and still often lead to impure products or use nowadays (at least in the European Union) hardly accessible materials like uranium metal or UH₃.^[29] In our recently published report, we summarized the most important methods currently in use for their synthesis and added a novel method for the preparation of highly pure and solvent-free UCl₄, UBr₄, and UI₄.^[30] But still we found a convenient synthesis for the uranium(III) halides to be lacking. An overview of common syntheses, properties, and spectroscopic data of U^{III} compounds is given in a review by *J. Drożdżyński*.^[31]

UF₃ is usually produced by the reduction of UF₄ with rigorously purified hydrogen inside a stainless steel tube. The temperature required for this reaction is rather high (around 1000 °C) and side reactions easily occur. The presence of moisture, oxygen, and oxygen atom containing materials, like corundum or silica boats, has to be excluded thoroughly, otherwise uranium oxides will be formed. Even UF₄ made from UO₂ in a stream of HF usually contains too much moisture for the preparation of oxide-free UF₃.^[29] A suitable reaction for small scale batches is the reduction of UF₄ with aluminum in an inductively heated graphite crucible. At a temperature of 900 °C AlF is formed, which sublimes off the nonvolatile UF₃ in the applied high vacuum.^[32]

Although much more convenient than the reduction of UF₄, the reaction of UCl₄ with hydrogen also requires a special apparatus and an exact control of reaction conditions if a complete reaction is to be achieved. At the required temperature of 500–580 °C, sintering and inclusion of UCl₄ easily occurs in the formed UCl₃.^[29,33]

The reduction of UBr₄ with hydrogen again requires a high temperature of 700 °C for complete reaction and leads to the formation of side products: Either oxide contamination or reduction to products of lower bromide content occurs.^[29]

Alternatively to the reduction of the uranium(IV) halides, UCl₃ and UBr₃ are conveniently formed by reaction of UH₃ with HCl or HBr, respectively, but this requires the availability of pure uranium metal for the preparation of the highly pyrophoric UH₃, as well as the purification of the applied gases and thus a rather complex apparatus.^[29]

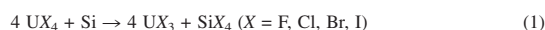
UI₃ is synthesized by passing a stream of iodine over uranium metal at a pressure of ca. 10⁻⁵ mbar inside a furnace with four different temperature zones.^[29] If UI₄ is available, UI₃ should be easily produced by heating the UI₄ in a vacuum or in a dry stream of inert gas. However, we found this method to be less suitable than expected.

Regarding uranium(III) halides, only the purification of UCl₃ by chemical vapor transport with iodine has been reported.^[29] No other purification processes for uranium(III) halides have been established to the best of our knowledge. Starting their syntheses from pure starting materials is thus essential as nonvolatile impurities often cannot be removed. Based on our report on the synthesis of the pure uranium(IV) halides UCl₄, UBr₄, and UI₄,^[30] we present herein a route to the uranium(III) halides utilizing these tetrahalides as starting materials and using an ampoule technique that practically excludes the introduction of impurities.

Results and Discussion

It is known that various metals are capable of reducing uranium(IV).^[29,31] However, the alkali metals, calcium, magnesium as well as aluminum were reported to fully reduce U^{IV} halides to uranium metal.^[29] Also, in most cases, the byproducts are hardly removable. Metals forming volatile halides are more suitable. An example for such a metal is hot zinc, which was reported to reduce UCl₄ vapors to UCl₃ upon contact, releasing volatile ZnCl₂.^[29,31] We opted for silicon, as it is cheap and available in very high purity. It is well known to form volatile or easily sublimeable halides (subl.p.: SiF₄: -95.0 °C,^[34] b.p. SiCl₄: 57.1 °C,^[35] SiBr₄: 154.7 °C,^[35] SiI₄: 287.5 °C^[36]). SiI₄ was reported to decompose to the elements upon heating under vacuum.^[37] Under the conditions applied here, we did not observe this reaction. In fact, SiI₄ presumably only decomposes partially to Si₂I₆, which can be sublimed at 350 °C in a vacuum without further decomposition and it only decomposes to the elements if it is melted.^[36]

With the exception of UF₄, silicon is able to reduce uranium(IV) halides to the respective U^{III} halides at moderate temperatures of 350 to 450 °C according to Equation (1). This low temperature allows for the use of easy-to-handle borosilicate glass ampoules.



UF₄ also can be reduced by silicon [Equation (1)], however higher temperatures are needed (700–800 °C). Naturally, boro-

silicate glass, but also fused silica, proved to be unsuitable for this synthesis. These glasses either melt or are heavily attacked by hot uranium fluorides. Even complete conversion to UO₂ was observed in some cases. We also tried using nickel and platinum ampoules, which led to incomplete reduction, probably due to the formation of silicides. Steel (316L, 1.4435) proved to be a cheap and well suitable material.

Like the aluminum halides, the silicon halides appear to act as transport agents for the uranium tetrahalides. The allegedly formed gas phase complexes seem to induce very smooth reactions, because the reduction of UX₄ (X = Cl, Br, I) with Si actually changes from a solid-solid reaction in the beginning into a solid-gas reaction. Thus, even large crystals of UX₄ of several millimeters edge length were completely converted into the also crystalline reduction products UX₃ (Figure 1). Furthermore, the reaction offers the opportunity to apply an excess of UX₄, which, after the reaction is completed, can be removed by placing the ampoule into a temperature gradient. The excess UX₄ is then transported out of the reaction zone and can easily be recovered. This measure ensures the complete reaction of the added silicon, as otherwise, weighing errors could lead to an irremovable silicon impurity in the products.

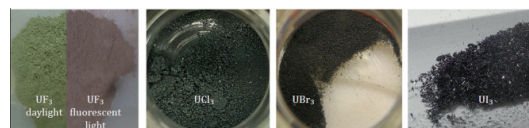


Figure 1. From left to right: photos of UF₃, black UCl₃, dark-brown UBr₃, and black UI₃, synthesized by reduction of the tetrahalides with silicon. Alexandrite effect of UF₃ with green color under daylight or a white LED (left) and purple color under fluorescent light (right).

We did not observe any chemical vapor transport with UF₃ and SiF₄. Therefore, the starting materials have to be present in the exact stoichiometric ratio and the impurities described above cannot be removed. However, SiF₄ is a gas at room temperature, so the removal of this byproduct is much easier than that of AlF in the reduction with aluminum.^[32] Albeit, silicon will not melt under the applied conditions, which implies mixing problems that may lead to incomplete reactions due to limited diffusion in the solid state. We also tried to reduce β-UF₅ to UF₃ using silicon. Although this reaction is possible in principle, the results were not reproducible. Between 150 and 190 °C UF₅ disproportionates in a vacuum to UF₆ and black uranium(IV/V) fluorides, and to UF₄ at 280 °C.^[38] The reactivity of UF₆ restricts the choice of ampoule materials such that we were not able to find a suitable material for the handling of UF₆ and silicon at the same time. Thus, side reactions occurred with the ampoules.

Powder X-ray diffraction analyses show good crystallinity of the products as well as the absence of crystalline impurities like the starting materials or the oxides, except for the case of

UF₃, where a slight impurity of UF₄ was detected (Figure 2, Figure 3, Figure 4, and Figure 5). Le Bail fitting resulted in the refined cell parameters listed in Table 1. Due to the strong X-ray absorption of the samples, capillaries had to be only loosely filled to obtain a powder X-ray diffraction pattern. However, the intensity of the reflections is still reduced, so the amorphous contribution of the glass capillaries is somewhat overrepresented in the diffraction experiment. This is avoided by dilution of the sample with diamond powder, which, never-

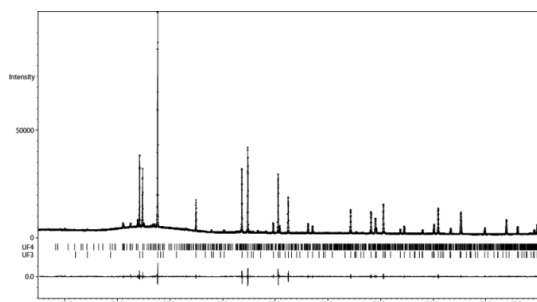


Figure 2. Powder X-ray diffraction pattern of UF₃ with Le Bail fitting, considering a UF₄ impurity. The calculated reflection positions are represented by lines below the observed and calculated powder pattern.^[39,43] The difference curve is plotted underneath. Profile *R* factors: $R_p = 2.41\%$, $wR_p = 3.7\%$, GOF = 2.11.

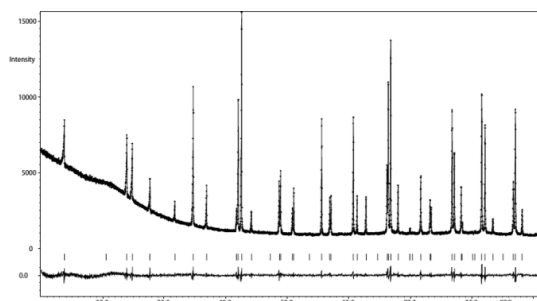


Figure 3. Powder X-ray diffraction pattern of UCl₃ with Le Bail fitting. The calculated reflection positions are represented by lines below the observed and calculated powder pattern.^[40] The difference curve is plotted underneath. Profile *R* factors: $R_p = 2.35\%$, $wR_p = 3.19\%$, GOF = 1.46.

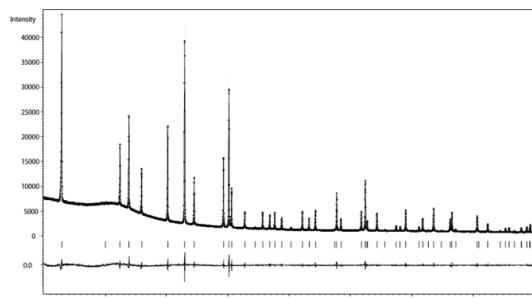


Figure 4. Powder X-ray diffraction pattern of UBr₃ with Le Bail fitting. The calculated reflection positions are represented by lines below the observed and calculated powder pattern.^[41] The difference curve is plotted underneath. Profile *R* factors: $R_p = 2.73\%$, $wR_p = 3.58\%$, GOF = 1.87.

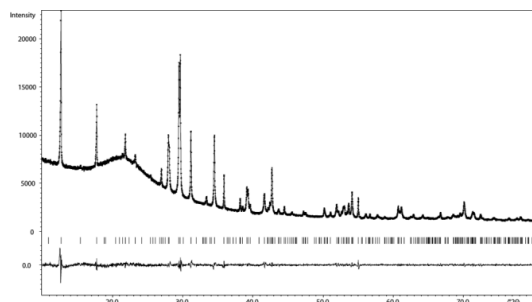


Figure 5. Powder X-ray diffraction pattern of UI₃ with Le Bail fitting. The calculated reflection positions are represented by lines below the observed and calculated powder pattern.^[42] The difference curve is plotted underneath. Profile *R* factors: $R_p = 1.85\%$, $wR_p = 2.62\%$, GOF = 1.51.

theless, leads to other problems, like overlapping reflections (Figure S1, Supporting Information).

Nevertheless, some of the ATR-IR spectra (Figure S2, Supporting Information) show a minor bump at around 1080 cm⁻¹, which could be attributed to the Si–O stretching band.^[44] This might derive from small amounts of adsorbed SiO₂ from the hydrolysis of the formed silicon halides.

Probably due to the fragile nature of the lath-like single crystals of UI₃, no crystal structure based on single crystals has been reported till now. Two powder neutron diffraction

Table 1. Cell parameters of the uranium(III) halides at room temperature.

This work	UF ₃	UCl ₃	UBr ₃	UI ₃
Pearson Symbol	hP24	hP8	hP8	oC16
<i>a</i> / Å	7.18593(6)	7.44382(3)	7.94448(3)	4.3339(2)
<i>b</i> / Å				13.9996(5)
<i>c</i> / Å	7.35284(8)	4.32298(2)	4.44382(3)	9.9993(3)
Reference	UF ₃ [39]	UCl ₃ [40]	UBr ₃ [41]	UI ₃ [42]
<i>a</i> / Å	7.179	7.4439(3)	7.942(2)	4.334(6)
<i>b</i> / Å				14.024(18)
<i>c</i> / Å	7.345	4.3243(3)	4.441(2)	10.013(13)

Table 2. Reported cell parameters of UI_3 .

T / K	Type	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	Source
293	Powder	4.328(5)	14.011(16)	10.005(11)	[45]
293	Powder	4.334(6)	14.024(18)	10.013(13)	[42]
4.2	Powder	4.324(6)	13.933(18)	9.942(13)	[42]
293	Powder	4.3339(2)	13.9996(5)	9.9993(3)	this work
100	Single crystal	4.3208(9)	13.923(3)	9.923(2)	this work

structure analyses on UI_3 have been published so far, both describing the UI_3 crystal structure as the $PuBr_3$ structure type with the space group type $Cmcm$. The sample investigated in the first report contained some UO_2 impurity that decreased the data quality as overlapping reflections had to be discarded.^[45] In the second study, a single-crystalline region was used for the determination of the starting structure model which was refined against powder neutron data.^[42] Crystals grown via the synthesis presented here were of such quality that we were able to determine the crystal structure via single-crystal X-ray diffraction and gain more precise structural data.

We confirm that UI_3 crystallizes in the orthorhombic $PuBr_3$ structure type with space group type $Cmcm$ and $a = 4.3208(9)$, $b = 13.923(3)$, $c = 9.923(2)$ Å, $V = 596.9(2)$ Å³, and $Z = 4$ at $T = 100$ K, which is consistent with previously reported values (Table 2).^[42,45] Crystallographic data is listed in Table 4. However it seems noteworthy, that the inspection of the reciprocal layer ($h0l$), calculated from the raw data, revealed several weak reflections violating the extinction condition for the c -glide operation (Figure S3, Supporting Information). Ten of these reflections have a relative intensity $I_o / \sigma(I_o) > 3$. Based on the comparison of the ratios I_{h0l} / I_{2h0l} for several reflections, we can exclude that they arise from a $\lambda/2$ contribution of the $Mo-K_\alpha$ radiation. Therefore, we refined the obtained structural model in the four maximal subgroups of $Cmcm$ containing no c -glide plane, namely $Amm2$, $C222_1$, $C2/m$, and $P2_1/m$. In all cases however, no improvement of the R -values relative to those obtained for the refinement in space group $Cmcm$ was observed. Moreover, in all cases, shifts less than 1 pm were enough to restore the $Cmcm$ symmetry.

The crystal structure contains three crystallographic independent atoms. The atoms U and I1 are situated on the $4c$ position with site symmetry $m2m$. Atom I2 is located on position $8f$ (site symmetry m).

The structure can be assembled from distorted trigonal UI_6 prisms [I2–I2: 3.6792(10) and I1–I2: 4.2752(11) Å], which are condensed via their triangular faces, forming columns running parallel to the a axis. Slabs according to the Niggli formula $\frac{2}{3}[UI_{1/2}I_{2/3}]$ are formed by connection of these columns parallel to (010) through additional U–I contacts. Neighboring columns are mapped onto each other by the twofold screw axis parallel to the a axis running through $x, \frac{1}{4}, 0$. Thus, neighboring columns are shifted by $x = \frac{1}{2}$ relative to each other. The resulting slabs consist of a central layer of uranium atoms covered on both sides by slightly corrugated layers of iodine atoms. While the uranium layers have the topology of a 3^6 net, the iodine layers are composed of rectangles and triangles with I1 lying on a 3^6 vertex and I2 on a $3^3.4^2$ vertex.

Due to the additional U–I contacts, the trigonal prism around the uranium atom is actually bicapped over two of its rectangular faces with atomic distances U–I1 = 3.1447(7) Å and U–I2 = 3.2449(6) Å for the atoms forming the prism and U–I2 = 3.4048(8) Å for the capping atoms (Figure 6). The atomic distances are in good accordance to the reported ones (Table 3).

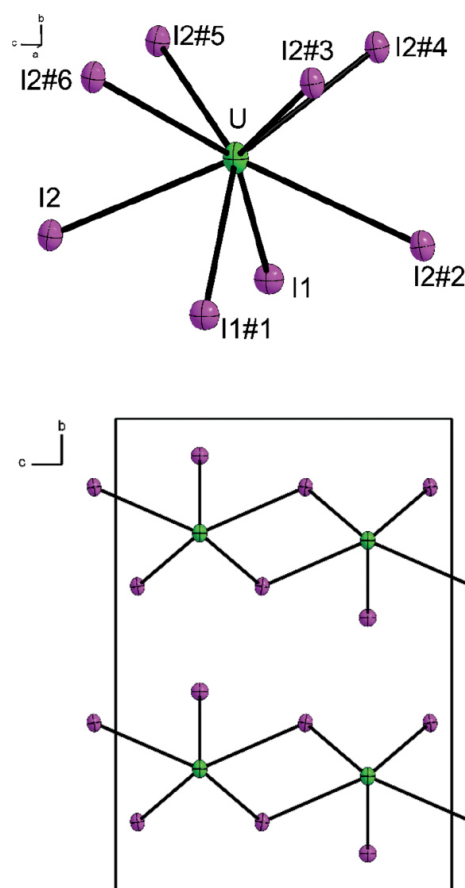


Figure 6. Crystal structure of UI_3 . Top: Surrounding of the U atom. Bottom: Projection along the a axis. Displacement ellipsoids are shown at a 95% probability level at 100 K. Symmetry operations for generating equivalent atoms: #1: $x + 1, y, z$; #2: $-x, y, -z + 1/2$; #3: $-x + 1/2, -y + 1/2, z - 1/2$; #4: $-x - 1/2, -y + 1/2, z - 1/2$; #5: $x - 1/2, -y + 1/2, -z + 1$; #6: $x + 1/2, -y + 1/2, -z + 1$.

Table 3. Reported atomic distances in UI_3 .

Distance / Å	4.2 K ^[42]	100 K (this work)	293 K ^[42]	293 K ^[45]
U–II (2 ×)	3.189(10)	3.1447(7)	3.147(10)	3.165(12)
U–II (1 ×)		4.6765(13)		
U–I2 (4 ×)	3.254(7)	3.2449(6)	3.265(7)	3.244(8)
U–I2 (2 ×)	3.417(8)	3.4048(8)	3.454(7)	3.456(11)
I2–I2	3.689(10)	3.6792(10)	3.713(9)	3.679(18)
U–U	4.324(6)	4.3208(9)	4.334(6)	4.328(5)

The $\frac{2}{3}[UI_{1/2}I_{2/3}]$ slabs are stacked such that the II atoms are situated above the rectangular face of a UI_6 prism in the neighboring slab. With 4.6765(13) Å however, the distance is too long to be regarded as a bond.

The shortest I–I contacts between two layers correspond with 4.2043(9) Å to the sum of the van der Waals radii of I atoms (4.2 Å).^[46]

Conclusions

Pure and crystalline uranium(III) halides, UX_3 ($X = Cl, Br, I$) were prepared by reduction of the respective uranium(IV) halides with elemental silicon inside borosilicate glass ampoules. Excessive UX_4 was removed in situ from the products via a chemical vapor transport reaction with the formed silicon halide. Using steel ampoules and a higher temperature, UF_3 was synthesized in a similar manner, yet without the benefit of an in situ purification.

The crystal structure of UI_3 was determined using single-crystal X-ray diffraction for the first time and more precise structural data was gathered. The $PuBr_3$ structure type was confirmed for this compound.

Experimental Section

All work was carried out excluding humidity and air in an atmosphere of dried and purified argon (5.0, Westfalen AG) using high-vacuum glass lines or a glovebox (MBraun). UF_4 was synthesized by reduction of UF_6 with sulfur in anhydrous HF. UCl_4 , UBr_4 , and UI_4 were synthesized by metathesis of UO_2 and the respective aluminum halide and purified by in situ chemical vapor transport.^[30] Silicon (Alfa Aesar –100 mesh 99.9%) was used as supplied. All glass vessels were made of borosilicate glass and flame-dried under vacuum before use.

UF_3 was synthesized in steel ampoules. An 8 cm piece of 3/8th inch steel tube (316L / 1.4435) was crimped in a vise on one side and TIG-welded. The other side was tapered to 8° on the inside, to facilitate crimping the ampoule tightly with a vise in a glovebox after inserting the starting materials. The steel ampoules were heated in a vacuum inside a fused silica tube.

For the synthesis of UCl_3 , UBr_3 , and UI_3 , we used ampoules similar to those used for the synthesis of the uranium(IV) halides.^[30] The size should be such that a consistent temperature is achieved over the whole length during the reaction and that after the reaction a temperature gradient can be applied for the chemical vapor transport. Ampoules of about 100 mm length, 19 mm outer diameter, and 1.3 mm wall thickness suited our tubular furnaces. These ampoules were equipped with a NS14 ground joint for flame drying and sealing. A constriction in the middle of the ampoule was used for facilitated breakup of the

ampoule and prevented mixing of byproduct in the sink with product in the source. The ampoules were filled with a long funnel in a glovebox, to prevent soiling the sink as well as the sealing constraint with nonvolatile substances.

Preparation of UF_3 : A steel ampoule was charged with finely ground UF_4 (100 mg, 0.318 mmol) and powdered Si (2.24 mg, 0.080 mmol), crimped and welded in an argon atmosphere (ca. 900 mbar). The mixture was heated to 700 °C for 7 d. The yield was quantitative with respect to silicon.

Preparation of UCl_3 : An ampoule was charged with finely ground UCl_4 (1000 mg, 2.633 mmol, 20 mg excess) and Si (18.12 mg, 0.645 mmol) and flame sealed under vacuum (1×10^{-3} mbar). The starting materials were reacted at 450 °C for 20 d before the transport reaction was conducted with a source temperature of 350 °C and a sink temperature of 250 °C, to remove the excess of UCl_4 . The yield was quantitative with respect to silicon.

Preparation of UBr_3 : An ampoule was charged with finely ground UBr_4 (1000 mg, 1.793 mmol, 20 mg excess) and Si (12.34 mg, 0.440 mmol) and flame sealed under vacuum (1×10^{-3} mbar). The starting materials were reacted at 400 °C for 14 d before the transport reaction was conducted with a source temperature of 350 °C and a sink temperature of 230 °C, to remove the excess of UBr_4 . The yield was quantitative with respect to silicon.

Preparation of UI_3 : An ampoule was charged with finely ground UI_4 (1000 mg, 1.341 mmol, 20 mg excess) and Si (9.23 mg, 0.329 mmol) and flame sealed under vacuum (1×10^{-3} mbar). The starting materials were reacted at 450 °C for 7 d before the transport reaction was conducted with a source temperature of 450 °C and a sink temperature of 300 °C. The yield was quantitative with respect to silicon.

Powder X-ray Diffraction: Powder X-ray diffraction was conducted with a STOE StadiMP powder diffractometer using $Cu-K_{\alpha 1}$ radiation, a Ge monochromator, and a Mythen1K detector. Samples were powdered in agate mortars in a glovebox and filled into borosilicate-glass capillaries, which were flame-dried in vacuo before use.

Phase analysis was carried out with WinXPOW,^[47] using the ICDD database.^[48] Le Bail fitting was done with JANA 2006.^[49]

Single Crystal X-ray Diffraction: Single crystals were selected under exclusion of air in cooled perfluorinated polyether (Galden, Solvay Solexis) and mounted using the MiTeGen MicroLoop system. X-ray diffraction data were collected using the graphite monochromated $Mo-K_{\alpha}$ radiation of a Stoe IPDS2T diffractometer. The diffraction data were reduced with the X-Area software package, scaled with the Laue Analyzer^[50] and corrected for absorption numerically using X-Red and X-Shape.^[51–53] The structure was solved using Direct Methods (SHELXS-97) and refined against F^2 (SHELXL-2016/6) using the ShelXle software package.^[54–56] Atoms were refined anisotropically. Reciprocal layers were calculated with the program BuildSpace^[57] and

plotted with ViewSpace^[58] implemented in the Xarea software package. Crystallographic data and structure refinement results are summarized in Table 4.

Table 4. Crystallographic data and refinement results for UI₃.

	UI ₃
Color and appearance	black laths
Space group	<i>Cmcm</i> (no. 63)
Crystal system	orthorhombic;
<i>a</i> / Å	4.3208(9)
<i>b</i> / Å	13.923(3)
<i>c</i> / Å	9.923(2)
<i>V</i> / Å ³	596.9(2)
<i>Z</i>	4
λ / Å	0.71073
<i>T</i> / K	100(2)
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ / mm ⁻¹	42.544
<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{σ}	0.112; 0.048
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); all]	0.039; 0.039
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); all]	0.090; 0.090
<i>S</i> (all data)	1.188
Data; parameter; restraints	662; 16; 0
$\Delta\rho_{\text{max}}$; $\Delta\rho_{\text{min}}$ / e ⁻ Å ⁻³	5.405; -5.954

Further details of the crystal structure investigations may be obtained from the Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (Fax: +49-7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de, <http://www.fiz-karlsruhe.de/request-for-deposited-data.html>) on quoting the depository number CSD-433740.

IR Spectroscopy: IR spectra were recorded with a Bruker alpha FT-IR spectrometer using the Diamond ATR unit with a resolution of 4 cm⁻¹ inside a glovebox. Spectra were processed with the OPUS software package.^[59]

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): The supporting information contains the powder diffraction pattern of a mixture of uranium triiodide and diamond powder as well as the IR spectra of the uranium(III) halides. Furthermore, a projection of the (h0l) plane of uranium(III) iodide is depicted which shows the mentioned systematic absence violations.

Acknowledgements

F.K. thanks the Deutsche Forschungsgemeinschaft for his Heisenberg professorship and funding. We thank Dr. Harms, X-ray facilities Marburg, for measurement time.

Keywords: Halides; Uranium; Solid state; Synthesis; Transport reaction

References

- M. B. Jones, A. J. Gaunt, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1137–1198.
- S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8604–8641.
- J. G. Brennan, R. A. Andersen, J. L. Robbins, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 335–336.
- J. Parry, E. Carmona, S. Coles, M. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2649–2650.
- W. J. Evans, S. A. Kozimor, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14264–14265.
- N. A. Siladke, K. R. Meihaus, J. W. Ziller, M. Fang, F. Furche, J. R. Long, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1243–1249.
- A. J. Lewis, U. J. Williams, P. J. Carroll, E. J. Schelter, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7326–7328.
- D. M. King, F. Tuna, E. J. L. McInnes, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Science* **2012**, *337*, 717–720.
- S. S. Rozenel, P. G. Edwards, M. A. Petrie, R. A. Andersen, *Polyhedron* **2016**, *116*, 122–126.
- B. M. Gardner, G. Balázs, M. Scheer, F. Tuna, E. J. L. McInnes, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4484–4488; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4573–4577.
- M. R. MacDonald, M. E. Fieser, J. E. Bates, J. W. Zillner, F. Furche, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13310–13313.
- H. S. La Pierre, A. Scheurer, F. W. Heinemann, W. Hieringer, K. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7158–7162.
- S. Fortier, J. Veleta, A. Pialat, J. Le Roy, K. B. Ghiassi, M. M. Olmstead, A. Metta-Magaña, M. Murugesu, D. Villagrán, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 1931–1936.
- D. P. Halter, F. W. Heinemann, J. Bachmann, K. Meyer, *Nature* **2016**, *530*, 317–321.
- P. L. Arnold, Z. R. Turner, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0002.
- H. S. La Pierre, K. Meyer, *Activation of Small Molecules by Molecular Uranium Complexes*, in: *Progress in Inorganic Chemistry*, vol. 58 (Ed.: K. D. Karlin), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, **2014**.
- V. Mougél, L. Chatelain, J. Pécaut, R. Caciuffo, E. Colineau, J.-C. Griveau, M. Mazzanti, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 1011–1017.
- N. H. Anderson, J. Xie, R. Debmalay, M. Zeller, L. Gagliardi, S. C. Bart, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 850–855.
- N. H. Anderson, S. O. Odoh, Y. Yao, U. J. Williams, B. A. Schaefer, J. J. Kiernicki, A. J. Lewis, M. D. Goshert, P. E. Fanwick, E. J. Schelter, J. R. Walensky, L. Gagliardi, S. C. Bart, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 919–926.
- A. Formanuk, A.-M. Ariciu, F. Ortu, R. Beekmeyer, A. Kerridge, F. Tuna, E. J. L. McInnes, D. P. Mills, *Nat. Chem.* **2016**, *9*, 578–583.
- D. M. King, F. Tuna, E. J. L. McInnes, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 482–488.
- D. M. King, P. A. Cleaves, A. J. Wooles, B. M. Gardner, N. F. Chilton, F. Tuna, W. Lewis, E. J. L. McInnes, S. T. Liddle, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13773.
- T. W. Hayton, J. M. Boncella, B. L. Scott, P. D. Palmer, E. R. Batista, P. J. Hay, *Science* **2005**, *310*, 1941–1943.
- D. L. Clark, A. P. Sattelberger, S. G. Bott, R. N. Vrtis, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1771–1773.
- M. J. Monreal, R. K. Thomson, T. Cantat, N. E. Travia, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *Organometallics* **2011**, *30*, 2031–2038.
- H. S. La Pierre, F. W. Heinemann, K. Meyer, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3962–3964.
- C. D. Carmichael, N. A. Jones, P. L. Arnold, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8577–8579.
- E. Péligot, *Ann. Chim. Phys.* **1842**, *5*, 5–20.
- J. J. Katz, E. Rabinowitch, *The Chemistry of Uranium – Part I The Element, Its Binary and Related Compounds*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London, **1951**.
- S. S. Rudel, F. Kraus, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 5835–5842.
- J. Drożdżyński, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2351–2373.
- O. J. C. Runnalls, *Can. J. Chem.* **1953**, *31*, 694–696.
- J. F. Suttle, *Inorg. Synth.* **1957**, *5*, 145–148.
- O. Ruff, E. Ascher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1931**, *196*, 413–420.
- H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *332*, 25–34.
- R. Schwarz, A. Pflugmacher, *Ber. Dtsch. Chem. Gesellsch.* **1942**, *75*, 1062–1071.
- G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3rd ed., vol. 2, F. Enke, Stuttgart **1975**.
- E. Jacob, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *400*, 45–50.
- J. Laveissière, *J. Bull. Soc. Fr. Min. Cristallogr.* **1967**, *90*, 304–307.

- [40] T. Schleid, G. Meyer, L. R. Morss, *J. Less-Common Met.* **1987**, *132*, 69–106.
- [41] J. H. Levy, J. C. Taylor, P. W. Wilson, *J. Less-Common Met.* **1975**, *39*, 265–270.
- [42] A. Murasik, P. Fischer, W. Szczepaniak, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1981**, *14*, 1847–1854.
- [43] S. Kern, J. Hayward, S. Roberts, J. W. Richardson Jr., F. J. Rotella, L. Soderholm, B. Cort, M. Tinkle, M. West, D. Hoisington, G. H. Lander, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9333–9337.
- [44] E. R. Lippincott, A. Van Valkenburg, C. E. Weir, E. N. Bunting, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1958**, *61*, 61–70.
- [45] J. H. Levy, J. C. Taylor, P. W. Wilson, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1975**, *31*, 880–882.
- [46] S. S. Batsanov, *Russ. Chem. Bull.* **1995**, *104*, 18–23.
- [47] *STOE WinXPOW, version 3.07*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2015**.
- [48] ICDD (2003). PDF-2 2003 (Database), International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA, **2003**.
- [49] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Jana 2006 – The Crystallographic Computing System*, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, **2017**.
- [50] *X-Area, version 1.56*. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2013**.
- [51] *LANA, version 1.46*. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2013**.
- [52] *X-Shape, version 2.12.2*. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2013**.
- [53] *X-Red32, version 1.53*. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2012**.
- [54] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Göttingen, Germany, **1990**.
- [55] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- [56] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [57] *BuildSpace, version 1.49*. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2010**.
- [58] *ViewSpace, version 1.48*. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2013**.
- [59] *OPUS, version 7.2*, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germany, **2012**.

Received: November 3, 2017
Published online: January 10, 2018

7.2 Facile Syntheses of pure Uranium(III) Halides: UF_3 , UCl_3 , UBr_3 , and UI_3

Z. Anorg. Allg. Chem. **2017** · ISSN 0044–2313

SUPPORTING INFORMATION

Title: Facile Syntheses of pure Uranium(III) Halides: UF_3 , UCl_3 , UBr_3 , and UI_3

Author(s): S. S. Rudel, H. L. Deubner, B. Scheibe, M. Conrad, F. Kraus*

Ref. No.: z201700402

Facile Syntheses of pure Uranium(III) Halides: UF_3 , UCl_3 , UBr_3 , and UI_3

Stefan S. Rudel^{a,b}, H. Lars Deubner^{a,b}, B. Scheibe^{a,b}, Matthias Conrad^{a,b}, and Florian Kraus^{a,b*}

Supplementary information:

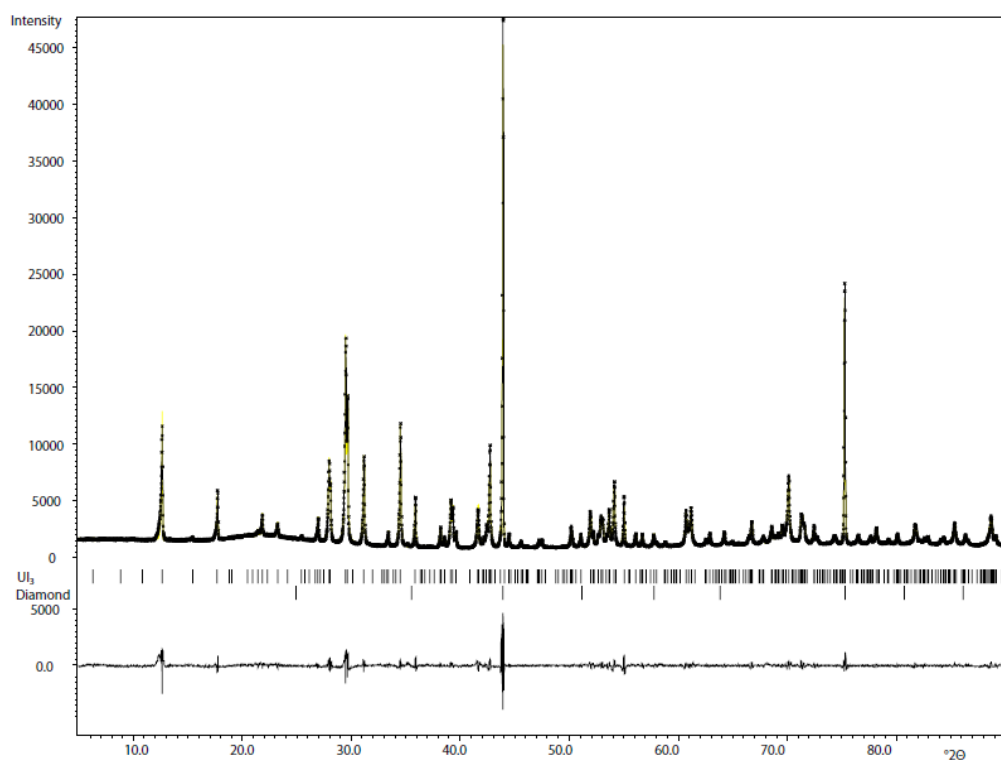


Figure S1. Powder X-ray diffraction pattern of a mixture of UI_3 and Diamond with Le Bail fitting. The calculated reflection positions are represented by strokes below the observed and calculated powder pattern.³⁵ The difference curve is plotted underneath. Profile R factors: $R_p = 4.55\%$, $wR_p = 6.72\%$, $\text{GOF} = 2.81$.

7.2 Facile Syntheses of pure Uranium(III) Halides: UF_3 , UCl_3 , UBr_3 , and UI_3

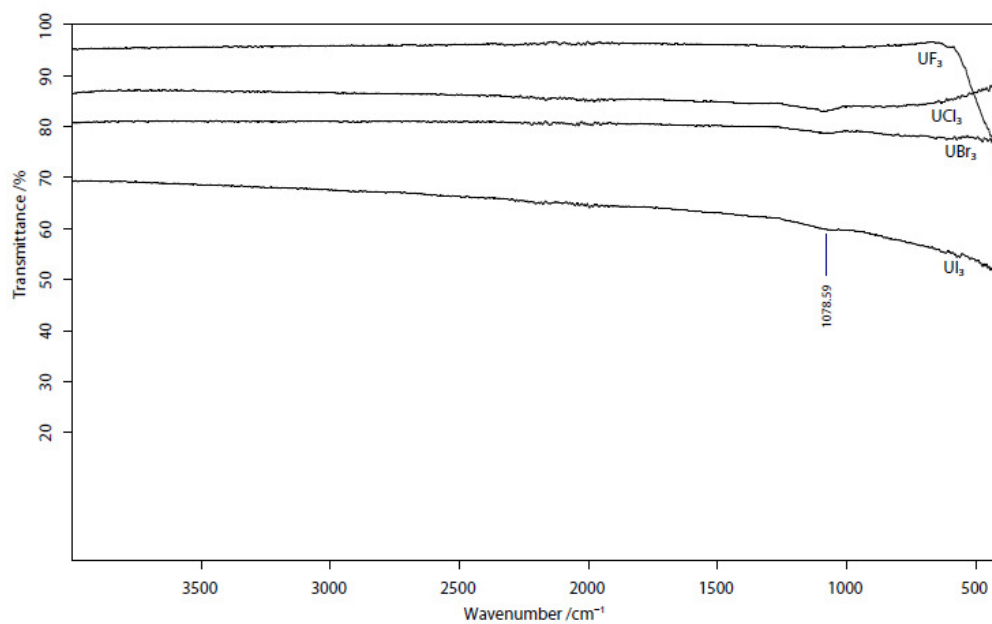


Figure S2. Diamond ATR-FT-IR spectra of UF_3 , UCl_3 , UBr_3 and UI_3 .

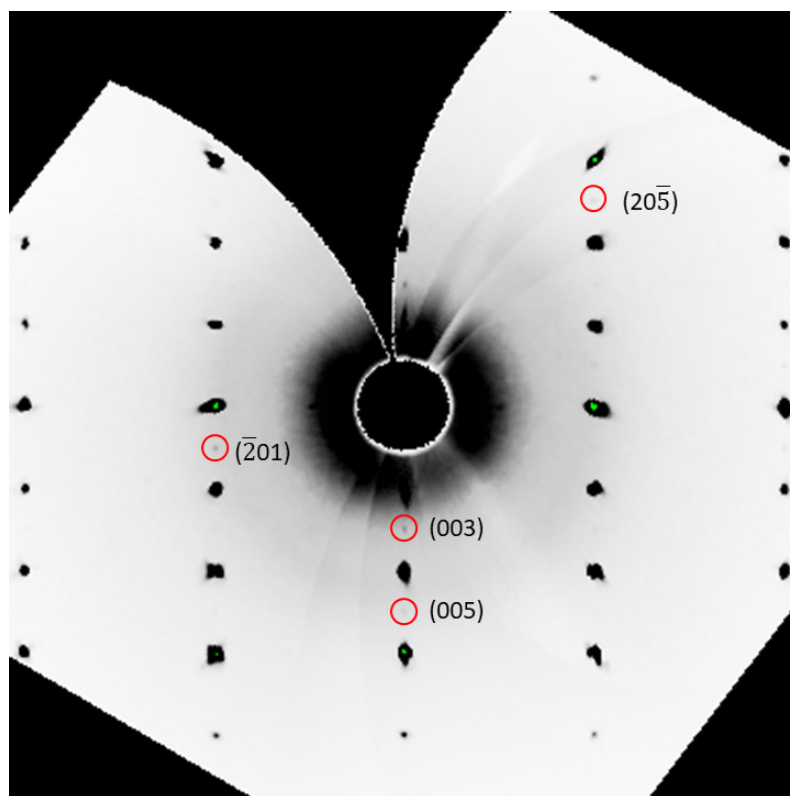


Figure S3. Projection of the $(h0l)$ plane. Reflections violating systematic absences ($h,l = 2n$ for c glide-plane) in red circles.

7.3 A Revised Structure Model for the UCl_6 Structure Type, Novel Modifications of UCl_6 and UBr_5 , and a Comment on the Modifications of Protactinium Pentabromides

H. Lars Deubner,^[a] **Stefan S. Rudel**,^[a] Malte Sachs,^[a] Clemens Pietzonka,^[a] Antti J. Karttunen,^[b] Sergei I. Ivlev,^[a] Matthias Müller,^[a] Matthias Conrad,^[a] Ulrich Müller,^[a] and Florian Kraus*^[a]

[a] Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße 4, 35032 Marburg (Germany)

[b] Department of Chemistry and Materials Science, Aalto University
00076 Aalto (Finland)

Chem. - Eur. J. **2019**, *25*, 6402–6411.

DOI: 10.1002/chem.201900389

Reproduced with permission of John Wiley and Sons; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

Actinides | Hot Paper |
A Revised Structure Model for the UCl_6 Structure Type, Novel Modifications of UCl_6 and UBr_5 , and a Comment on the Modifications of Protactinium Pentabromides

 H. Lars Deubner,^[a] Stefan S. Rudel,^[a] Malte Sachs,^[a] Clemens Pietzonka,^[a] Antti J. Karttunen,^[b] Sergei I. Ivlev,^[a] Matthias Müller,^[a] Matthias Conrad,^[a] Ulrich Müller,^[a] and Florian Kraus^{*[a]}

Dedicated to Professor Holger Kohlmann on the occasion of his 51st birthday

Abstract: The redetermination of the crystal structure of trigonal UCl_6 , which is the eponym for the UCl_6 structure type, showed that certain atomic coordinates had been incorrectly reported. This led to noticeably different U–Cl distances within the octahedral UCl_6 molecule (2.41 and 2.51 Å). Within the revised structure model presented here, which is based on single crystal data as well as quantum chemical calculations, all U–Cl distances are essentially equal within standard uncertainty (2.431(5), 2.437(5), and 2.439(6) Å). This room temperature modification, called rt-UCl_6 , crystallizes in the trigonal space group $P\bar{3}m1$, No. 164, $hP21$, with $a = 10.907(2)$, $c = 5.9883(12)$ Å, $V = 616.9(2)$ Å³, $Z = 3$ at $T = 253$ K. A new low-temperature (lt) modification of UCl_6 is also presented that was obtained by cooling a single crystal of rt-UCl_6 . The phase change occurs between 150 and 175 K. lt- UCl_6 crystallizes isotypic to a low-temperature modi-

fication of SF_6 in the monoclinic crystal system, space group $C2/m$, No. 12, $mS42$, with $a = 17.847(4)$, $b = 10.8347(18)$, $c = 6.2670(17)$ Å, $\beta = 96.68(2)^\circ$, $V = 1203.6(5)$ Å³, $Z = 6$ at 100 K. The Cl anions form a close-packed structure corresponding to the α -Sm type with uranium atoms in the octahedral voids. During the synthesis of UBr_5 a new modification was obtained that crystallizes in the triclinic crystal system, space group $P\bar{1}$, No. 2, $aP36$, with $a = 10.4021(6)$, $b = 11.1620(6)$, $c = 12.2942(7)$ Å, $\alpha = 68.3340(10)^\circ$, $\beta = 69.6410(10)^\circ$ and $\gamma = 89.5290(10)^\circ$, $V = 1231.84(12)$ Å³, $Z = 3$ at $T = 100$ K. In this structure the UBr_5 units are dimerized to U_2Br_{10} molecules. The Br anions also form a close-packed structure of the α -Sm type with adjacent uranium atoms in the octahedral voids. Comparisons of the crystal structures of the compounds MX_5 ($M = \text{Pa}$, U ; $X = \text{Cl}$, Br) show that the crystal structure of monoclinic α - PaBr_5 is probably not correct.

Introduction

UCl_6 was accidentally discovered in 1943 during attempts to sublime UCl_5 .^[1] Several direct routes of synthesis have been described in the literature, such as the chlorination of uranium oxides or lower chlorides at higher temperatures.^[1–6] The most common method, the reaction between UF_6 and BCl_3 at -100°C , was reported by O'Donnell et al.^[7] The purification of UCl_6 by vacuum sublimation at 75 to 100 °C, or by sublimation in a stream of inert gas has been described.^[8–10] Because of the thermal instability of UCl_6 and its decomposition at elevated temperatures to UCl_5 and Cl_2 , these methods, as well as the

vacuum sublimation at lower temperatures, do not provide pure UCl_6 . Uranium hexachloride is a black powder with a slight green luster. Due to the difficulty in obtaining single crystals of UCl_6 , its crystal structure was previously determined “only” from microcrystalline samples using either powder X-ray^[11,12] or powder neutron diffraction.^[12] The proposed structure model led to rather differing U–Cl bond lengths within one of the two crystallographically distinct UCl_6 molecules. We succeeded in the growth of single crystals of UCl_6 , and were thus not only able to determine the crystal structure to a much higher precision, but also to propose a superior structure model with essentially equal U–Cl distances for all of the UCl_6 octahedra. Solid-state quantum chemical calculations based on density functional theory also favor the new structural model over the old model. This crystallographic problem could probably not have been resolved without single-crystal diffraction data, since the powder patterns for the two UCl_6 structure models are almost identical. During these investigations we encountered a hitherto undescribed low-temperature modification of UCl_6 that will also be described here.

First attempts in 1881 to obtain UBr_5 from UBr_4 and Br_2 were carried out at too high temperatures and were thus unsuccessful.^[13] Lux and co-workers reported nearly 90 years later on the

[a] H. L. Deubner, S. S. Rudel, M. Sachs, C. Pietzonka, Dr. S. I. Ivlev, M. Müller, Dr. M. Conrad, Prof. Dr. U. Müller, Prof. Dr. F. Kraus
 Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
 Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Germany)
 E-mail: florian.kraus@chemie.uni-marburg.de

[b] Prof. Dr. A. J. Karttunen
 Department of Chemistry and Materials Science, Aalto University
 00076 Aalto (Finland)

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:
<https://doi.org/10.1002/chem.201900389>.

7.3 A Revised Structure Model for the UCl_6 Structure Type, Novel Modifications of UCl_6 and UBr_5 , and a Comment on the Modifications of Protactinium Pentabromides

direct reaction of U metal with Br_2 at 55 °C or even at room temperature.^[14–16] Alternative routes of synthesis, which were either only briefly studied or critically debated in the past, are the reactions of UF_5 with BBr_3 at room temperature, and of UO_3 with CBr_4 at temperatures above the reported decomposition temperature of UBr_5 .^[14,16–21] Uranium pentabromide is a dark brown powder. Based on the similarity of the Debye–Scherrer diagrams, the lattice parameters of the UBr_5 obtained by Lux and co-workers were reported as being similar to those of α - $PaBr_5$, for which the crystal structure is still unknown.^[14,22] Levy et al. prepared UBr_5 by the method of Lux and co-workers, however they obtained a triclinic modification of UBr_5 which is isotypic to β - UCl_5 .^[6,23] The monoclinic β -modification of $PaBr_5$ is isotypic to α - UCl_5 and γ - $PaBr_5$ crystallizes isotypic to β - UCl_5 .^[24] During our investigations on the chemistry of UBr_5 , we developed another route to the compound and obtained the new modification that we call γ - UBr_5 . Bringing some consistency into the nomenclature, we call the triclinic modification of uranium pentabromide β - UBr_5 , in analogy to β - UCl_5 . As the UBr_5 obtained by Lux was the first to be characterized, we suggest calling it α - UBr_5 . Table 3 holds a summary of the polymorphs.

Results and Discussion

rt- UCl_6

We can confirm that the space group $P\bar{3}m1$ is correct for the room temperature modification of UCl_6 . In our case we had to refine the single crystal as a merohedral axis-twin (two-fold twin rotation around [001], twin fraction 0.426(4)). Refinements carried out in space groups of lower symmetry, such as

$P3m1$, showed high correlations between the positional parameters of symmetry-inequivalent atoms. Retrospectively, it seems that Zachariassen^[25] had already obtained the essentially correct structure model and reported an idealized z -parameter of $1/2$. Taylor and Wilson^[12] then accidentally obtained wrong coordinates for the U(2) atom, 1/3, 2/3, 0.518 instead of 1/3, 2/3, 0.482, which naturally affects the associated Cl atoms. Based on powder patterns, the discrimination of the two structure models is very difficult, as the calculated powder patterns look very similar (Figure S1, S2 in Supporting Information) and only small differences in the intensities of some reflections are present. Most remarkably, the least-squares refinement converges for both z -coordinates of the U(2) atom, even though one of the z -values obviously does not correspond to an absolute minimum. In one case ($z(U2) > 1/2$), a rather distorted Cl coordination polyhedron with an off-center U atom is obtained, which is not the case for the correct structure model ($z(U2) < 1/2$). Table 1 holds a compilation of the positional as well as the isotropic displacement parameters of the previous and the current structure models of rt- UCl_6 . Crystallographic details are available in Table 2. Figure 1 shows the differences between the previous structure model of UCl_6 and the revised one presented here. In comparison to the old structure model, the Cl_6 octahedron around U1 is slightly compressed along the c -axis and becomes more symmetric, whereas the UCl_6 molecule containing the U(2) atom is shifted parallel to [001].

Using the correct z -coordinate for the U(2) atom, the coordinates of all the Cl atoms are affected and an R_{int} value of about 0.06 is obtained. In comparison, using and refining the coordinates from the literature,^[11,12,25] the refinement converges to an R_{int} value of about 0.10. Taylor and Wilson reported that the coordination octahedron around the U(1) atom was nearly reg-

Table 1. A comparison of site parameters of the different structure models of the rt- UCl_6 structure type.

Atom	Position, site symmetry	x	y	z	U_{iso}	Reference
U(1)	1a, $\bar{3}m$	0	0	0		[11, 25]
		0	0	0		X-ray, [12]
		0	0	0		Neutron, [12]
		0	0	0	0.0234(5)	This work, starting from atomic coordinates from the lit.
		0	0	0	0.0242(3)	This work, correct z coordinate for U(2)
U(2)	2d, $3m$	1/3	2/3	0.5		[11, 25]
		1/3	2/3	0.518(5)		X-ray, [12]
		1/3	2/3	0.518		Neutron, [12]
		1/3	2/3	0.5282(2)	0.0243(4)	This work, starting from atomic coordinates from the lit.
		1/3	2/3	0.47154(12)	0.0246(2)	This work, correct z -coordinate for U(2)
Cl(1)	$6i, m$	0.100	−0.100	0.250		[11, 25]
		0.105(8)	−0.105	0.228(16)		X-ray, [12]
		0.109(2)	−0.109	0.222(8)		Neutron, [12]
		0.1042(5)	−0.1042	0.2555(9)	0.0316(14)	This work, starting from atomic coordinates from the lit.
		0.1056(4)	−0.1056	0.2344(8)	0.0503(16)	This work, correct z -coordinate for U(2)
Cl(2)	$6i, m$	0.430	−0.430	0.250		[11, 25]
		0.442(7)	−0.442	0.203(15)		X-ray, [12]
		0.431(2)	−0.431	0.237(8)		Neutron, [12]
		0.4338(9)	−0.4338	0.289(3)	0.079(4)	This work, starting from atomic coordinates from the lit.
		0.4389(3)	−0.4389	0.2377(7)	0.0385(10)	This work, correct z -coordinate for U(2)
Cl(3)	$6i, m$	0.770	−0.770	0.250		[11, 25]
		0.761(7)	−0.761	0.243(14)		X-ray, [12]
		0.777(2)	−0.777	0.286(8)		Neutron, [12]
		0.7729(5)	−0.7729	0.2317(15)	0.044(2)	This work, starting from atom coordinates from the lit.
		0.7712(3)	−0.7712	0.2915(9)	0.0451(12)	This work, correct z -coordinate for U(2)

Table 2. Crystallographic details of rt-UCl ₆ , lt-UCl ₆ and γ-UBr ₅ (as U ₂ Br ₁₀).			
	rt-UCl ₆	lt-UCl ₆	γ-UBr ₅ (as U ₂ Br ₁₀)
color and appearance	greenish black	black block	dark brown block
molecular mass/g mol ⁻¹	450.75	450.75	1275.16
crystal system	trigonal	monoclinic	triclinic
space group (No.)	P3m1 (164)	C2/m (12)	Pī (2)
a/Å	10.9069(15)	17.847(4)	10.4021(6)
b/Å	= a	10.8347(18)	11.1620(6)
c/Å	5.9883(12)	6.2670(17)	12.2942(7)
α/°	90	90	68.3340(10)
β/°	90	90.68(2)	69.6410(10)
γ/°	120	90	89.5290(10)
V/Å ³	616.9(2)	1203.6(5)	1231.84(12)
Z	3	6	3
ρ _{calc} /g cm ⁻³	3.640	3.731	5.157
λ/Å	0.71073	0.71073	0.71073
T/K	253(2)	100(2)	100(2)
μ(MoKα)/mm ⁻¹	21.575	22.117	43.983
R _{int} , R _σ	0.1656, 0.0662	0.0920, 0.0437	0.0384, 0.0353
R(F) (I ≥ 2σ(I), all)	0.0547, 0.0597	0.0402, 0.0464	0.0339, 0.0394
wR(F ²) (I ≥ 2σ(I), all)	0.1301, 0.1323	0.0845, 0.0892	0.0848, 0.0879
S (all data)	1.188	1.151	1.122
data, parameter, restraints, constraints	800, 25, 0, 0	2109, 56, 0, 0	11 321, 164, 0, 0
Δρ _{max} , Δρ _{min} /e Å ^{-3(a)}	6.504, -3.505	5.443, -2.397	7.516, -2.499

[a] The residual electron densities are rather high due to Fourier ripples in case of rt-UCl₆, due to a minor second component in case of lt-UCl₆, and due to multiple twinning as well as large crystal size in case of γ-UBr₅.

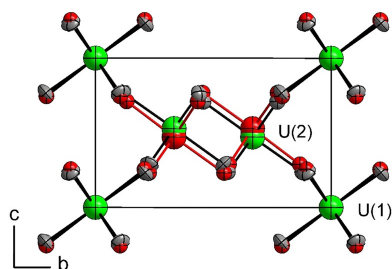


Figure 1. Crystal structure of rt-UCl₆ projected along the *a*-axis, atom positions of the revised structure model in green (U) and grey (Cl), wrong atom positions of the old model in red.

ular, whereas the one around the U(2) atom was slightly distorted. This model led to quite differing U–Cl distances within the two independent UCl₆ molecules in the range from 2.41(4) to 2.51(4) Å.^[12] Using the correct *z*-coordinate for the U(2) atom, all U–Cl bond lengths become equal within experimental accuracy (U(2)–Cl 2.431(5) and 2.437(5) Å, U(1)–Cl 2.439(6) Å), whereas using the previously reported *z*-coordinate and refining with our data leads to quite different U–Cl bond lengths (U(2)–Cl 2.377(13) and 2.469(10) Å, U(1)–Cl 2.493(8) Å).

The UCl₆ octahedra in the model reported by Taylor and Wilson are quite distorted. For the U(1)Cl₆ molecule on the 1*a* position, the Cl–U–Cl angles were 86.6(15)° and 93.4(15)°.^[12] For the even more distorted U(2)Cl₆ molecules, quite different angles (Cl(2)–U(2)–Cl(2) 79.7(28)°, Cl(2)–U(2)–Cl(3) 90.4(15)°, Cl(3)–U(2)–Cl(3) 98.0(28)°) were given.^[12] For the corrected structure model presented here, the angles within the U(1)Cl₆ molecule are 89.8(2)° and 90.2(2)°. In addition, the angles within the U(2)Cl₆ molecule deviate now much lesser from those in an ideal octahedron (Cl(2)–U(2)–Cl(2) 90.26(18)°, Cl(2)–U(2)–Cl(3) 90.18(14)°, Cl(3)–U(2)–Cl(3) 89.4(2)°).

Moreover, our model leads to significantly smaller standard uncertainties of the atomic positions (see Table 1) and the anisotropic displacement ellipsoids of the Cl atoms that are rather different when the model of Taylor and Wilson is used (Figure S3), become alike.

All these facts indicate the superiority of our structural model for rt-UCl₆. The crystal structure is shown in Figure 2.

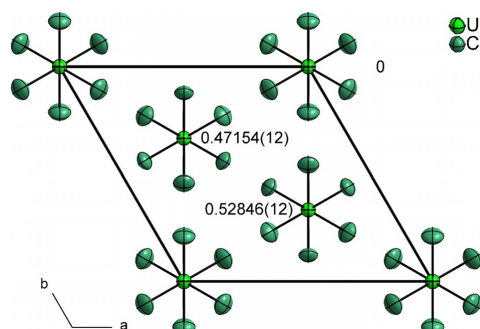


Figure 2. The crystal structure of rt-UCl₆ projected onto (001). Anisotropic displacement ellipsoids at 70% probability at 253 K. The numbers give the *z*-coordinates of the U atoms.

Quantum chemical calculations on rt-UCl₆

Optimizations of the rt-UCl₆ solid-state structure at the DFT-PBE0/TZVP level of theory with D3(BJ+ABC) dispersion corrections were carried out for 0 K. When the correct *z*-coordinates for the U(2) atom, as well as for the Cl(2) and Cl(3) atoms were used in the optimizations, convergence with *z* = 0.483 for U(2) was obtained, which corresponds only to 2.4% deviation from the experimentally determined *z*-coordinate. A harmonic frequency calculation showed the optimized structure to be a true local minimum.

When the calculations are started with *z* = 0.538 for U(2), the optimization immediately shifts the U(2) atom closer to 0.472, converging eventually in the same local minimum structure as the calculation that was started with *z* = 0.472. The lattice parameters of the optimized crystal structure are in good agreement with the experimentally determined ones, as *a* and *c* are only underestimated by 1.2 and 1.6%.

So, in the case of rt-UCl₆, quantum chemical calculations turned out to be helpful in showing the plausibility of the revised crystal structure model.

7.3 A Revised Structure Model for the UCl_6 Structure Type, Novel Modifications of UCl_6 and UBr_5 , and a Comment on the Modifications of Protactinium Pentabromides

Implications of the corrected UCl_6 structure type

As the UCl_6 structure type is a rather common one for MX_6 compounds, we checked the reports on their crystal structures. There is a low-temperature modification of SF_6 that was reported to crystallize in the UCl_6 type (see below). Electron diffraction was carried out on single crystals of SF_6 ,^[26] however, no atomic coordinates were reported. Thus, when the structure is determined in the future, care should be exerted. The crystal structure of MoCl_6 was quite likely determined wrongly, as the model used partial occupancies of the Mo atoms.^[27] An enlargement of the unit cell leads to fully occupied positions for the Mo atoms, however, our investigations are ongoing. The reported structure of $\beta\text{-WCl}_6$ is in nice agreement to our UCl_6 structure type. Taylor and Wilson reported the structure of WCl_6 in 1974 with the correct z -coordinate of the W(2) atom, but seem not to have noticed the difference to the U(2) coordinate in their original report on UCl_6 .^[28] A previous report from 1968 gave the wrong z -coordinate.^[29] Only recently, the correct single-crystal structure of $\beta\text{-WCl}_6$ was published,^[27] whereas a structure refinement based on powder X-ray data assumed WCl_6 to be isotypic to the wrong UCl_6 structure.^[30] We carried out a quantum chemical structural optimization on WCl_6 starting with wrong atom coordinates for W(2) ($z=0.52$, DFT-PBE0-D3/TZVP level of theory). The optimization ends up in a structure where $z=0.49041$ for W(2), in full agreement with the revised UCl_6 structure reported here.

It- UCl_6

Cooling a single crystal of the trigonal room-temperature modification of UCl_6 on the diffractometer to 100 K led to the discovery of a phase transition. Using powder X-ray diffraction at various temperatures, the temperature of the phase transition could be narrowed down to occur in between 150 and 175 K. It- UCl_6 appears also black with a greenish luster, and crystallizes in the monoclinic crystal system, space group $C2/m$, No. 12, $mS42$, with $a=17.847(4)$, $b=10.8347(18)$, $c=6.2670(17)$ Å, $\beta=96.68(2)^\circ$, $V=1203.6(5)$ Å³, $Z=6$, at 100 K. Further crystallographic details are available in Table 2. The crystal structure is isotypic to the monoclinic low-temperature modification of SF_6 .^[26,31,32] It should be noted that a trigonal, UCl_6 -type low-temperature modification of SF_6 was also reported to be stable in between 50 ± 5 and 94 K.^[26] In contrast, others reported the monoclinic modification of SF_6 to be stable already below 94 K and that the second phase transition at ca. 50 K does not exist.^[32]

Two symmetry independent U atoms are present in the structure, with U(1) on Wyckoff position $2a$ ($2/m$). It is surrounded by two symmetry-independent chlorine atoms Cl(1) and Cl(2), residing on the $4i$ and $8j$ positions, respectively, in an octahedral arrangement. The U–Cl distances are 2.436(2) and 2.4492(15) Å. The atom U(2) resides on the $4i$ (m) Wyckoff position, and is coordinated octahedrally by four symmetry-independent Cl atoms (Cl(3)–Cl(6), twice $4i$, twice $8j$). The U–Cl bond lengths are 2.455(2), 2.457(2), 2.4454(15), and 2.4443(15) Å. Therefore, these U–Cl distances compare well with those of

the rt-modification (2.431(5) and 2.439(6) Å). The adjacent Cl–U–Cl angles for both UCl_6 octahedra of the It-modification range within $89.79(8)^\circ$ and $90.21(8)^\circ$ and thus deviate only marginally from those in an ideal octahedron. Figure 3 shows the crystal structure of It- UCl_6 .

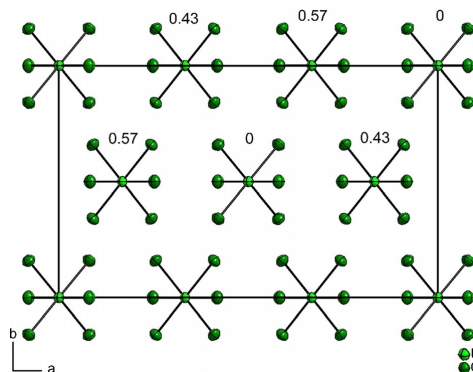


Figure 3. The crystal structure of It- UCl_6 projected along the c -axis. Anisotropic displacement ellipsoids at 70% probability at 100 K. The numbers give the z -coordinates of the U atoms.

The Cl atoms of this low-temperature modification form hexagonal close-packed layers with a hbc stacking in Jagodzinski's terminology, which corresponds to the samarium structure type ($R\bar{3}m$, No. 166, $hR9$) with stacking sequence $ABACACBCB$. The U atoms occupy one sixth of the octahedral voids.

Figure 4 shows the group–subgroup relations between the space groups of $\alpha\text{-Sm}$ and It- UCl_6 as a Bärnighausen tree.^[33,34] The metric relations between the basis vectors are given in the group–subgroup arrows; they add up to [Eqs. (1)–(3)]:

$$\mathbf{a}(\text{UCl}_6) = -\frac{2}{3}\mathbf{a}(\text{Sm}) - \frac{1}{3}\mathbf{b}(\text{Sm}) + \frac{2}{3}\mathbf{c}(\text{Sm}) \quad (1)$$

$$\mathbf{b}(\text{UCl}_6) = -3\mathbf{b}(\text{Sm}) \quad (2)$$

$$\mathbf{c}(\text{UCl}_6) = 2\mathbf{a}(\text{Sm}) + \mathbf{b}(\text{Sm}) \quad (3)$$

Since the origin of the It- UCl_6 structure is at a center of inversion, but the origin of the samarium structure usually is chosen at a Sm atom, an origin shift of $0, 0, -\frac{1}{2}$ is necessary in the first step of the symmetry reduction. It is not until the last step of the symmetry reduction that the Wyckoff positions split up such that an occupation of one sixth of the octahedral voids becomes possible. The calculated atomic coordinates (assuming no distortions) match nicely with the observed ones.

Figure S4 (Supporting Information) shows a section of the crystal structure of It- UCl_6 in which the different hexagonal layers of Cl atoms are indicated by different colors. The ABC stacking notation leads to $A\gamma'_{1/6}B\gamma'_{1/6}A\beta'_{1/6}C\beta'_{1/6}A\beta''_{1/6}A\beta''_{1/6}C\alpha_{1/6}B\alpha_{1/6}C\alpha_{1/6}B\gamma_{1/6}$ for It- UCl_6 , that is, every intervening plane of octahedral voids is occupied to one sixth by uranium atoms.

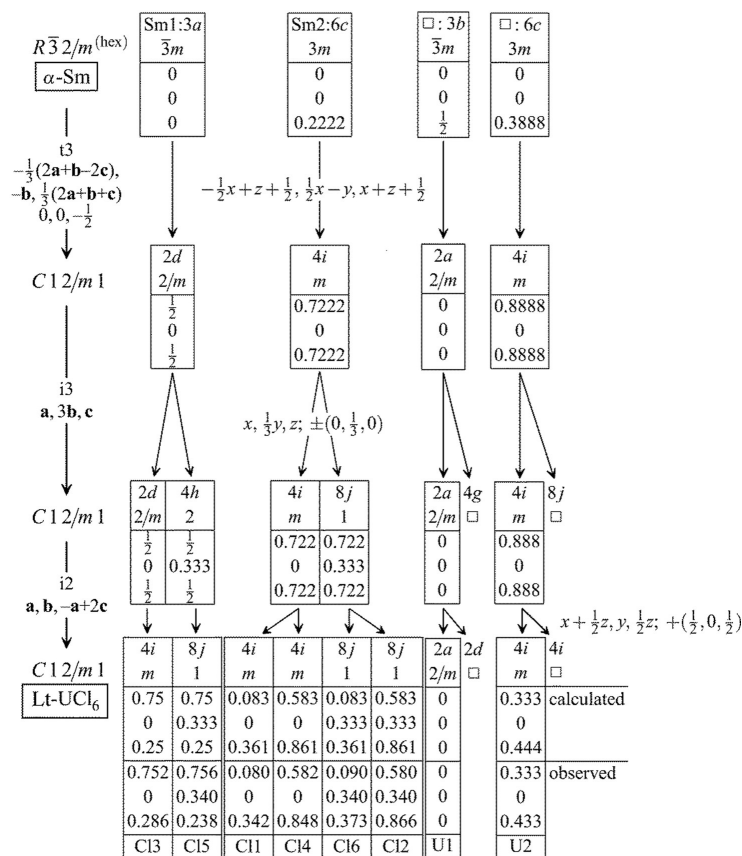


Figure 4. Bärnighausen tree relating the samarium type with the UCl₆ modification by group-subgroup relations. The symbol \square indicates empty octahedral voids. Coordinates fixed by symmetry are given as 0 or fractional numbers, free parameters as decimal numbers.

γ -UBr₅

In our attempts to synthesize a very pure UBr₅ free of oxidic impurities and residual solvent, a novel route was devised using U turnings and distilled dry Br₂ in a modified flame sealed Soxhlet extractor. This procedure led to a black-brown powder that was recrystallized from dry liquid bromine at 75 °C. It turned out that a new modification was obtained, now called γ -UBr₅, that we characterized by single-crystal X-ray diffraction. It crystallizes in the triclinic crystal system, space group $P\bar{1}$ (No. 2, *aP*36) with $a=10.4021(6)$, $b=11.1620(6)$, $c=12.2942(7)$ Å, $\alpha=68.3340(10)^\circ$, $\beta=69.6410(10)^\circ$ and $\gamma=89.5290(10)^\circ$, $V=1231.84(12)$ Å³, $Z=3$ (referred to as U₂Br₁₀) at $T=100$ K. No phase transition was observed upon heating up to room temperature. As determined by powder X-ray diffraction (Figure S5), the compound has the following lattice parameters at 293 K: $a=10.49412(17)$, $b=11.29052(19)$, $c=12.4283(20)$ Å, $\alpha=68.2171(10)^\circ$, $\beta=69.639(2)^\circ$, $\gamma=89.522(2)^\circ$, and $V=1269.58(4)$ Å³. Further crystallographic details are avail-

able in Table 2. All atoms occupy the Wyckoff position $2i$. The structure contains two symmetry-independent U₂Br₁₀ molecules that are of similar shape to those in β -UBr₅, which crystallizes in the β -UCl₅ structure type.^[21,23] The calculated volume for one U₂Br₁₀ molecule is approximately 410.6 Å³ (at 100 K) or 423 Å³ (at 298 K), which agrees nicely with the corresponding molecular volume obtained from β -UBr₅. The structural motif of M_2X_{10} edge-sharing octahedra is also known for most of the pentahalides ($X=Cl, Br, I$) as well as the oxide and sulfide tetrahalides ($M_2O_2X_4, M_2S_2X_4$) of the actinoids and the second and third row transition metals.^[35] The uranium atoms in these U₂Br₁₀ dimers are bridged through two bromine atoms [U₂(μ -Br)₂Br₆] and the compound is therefore best described using the Niggli formula ${}^\infty[UBr_{4/1}Br_{2/2}]$. The two symmetry-independent dimers, one of C_1 , one of C_i symmetry, are very similar, and thus only one of them is shown in Figure 5 and will be discussed in detail.

The atomic distances between the μ -Br and the U atoms of the two crystallographic independent U₂Br₁₀ molecules are in

7.3 A Revised Structure Model for the UCl_6 Structure Type, Novel Modifications of UCl_6 and UBr_5 , and a Comment on the Modifications of Protactinium Pentabromides

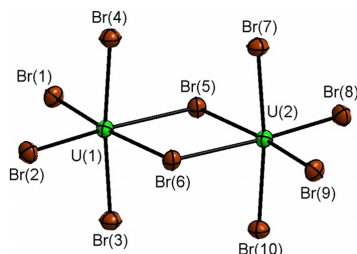


Figure 5. Section of the crystal structure of $\gamma\text{-UBr}_5$ showing one of the two crystallographically independent U_2Br_{10} molecules. Displacement ellipsoids with 70% probability level at 100 K. Selected atom distances [Å]: axial U(1)–Br(3) 2.6204(5), U(1)–Br(4) 2.6236(5), U(2)–Br(7) 2.6217(5), U(2)–Br(10) 2.6136(4); equatorial U(1)–Br(1) 2.6069(5), U(1)–Br(2) 2.6130(4), U(2)–Br(8) 2.6044(4), U(2)–Br(9) 2.6071(5); bridging U(1)–Br(5) 2.8487(4), U(1)–Br(6) 2.8460(4), U(2)–Br(5) 2.8605(4), U(2)–Br(6) 2.8592(4).

the range from 2.8460(4) to 2.8605(4) Å. For details, see the caption of Figure 5. The coordination polyhedra around the U atoms are slightly distorted from regularity as the U atoms are displaced from the centers. In both molecules, the U atoms are shifted away from the edge common to the two octahedra. Such distortions have also been reported for the other triclinic UBr_5 modification and also, for example, in $\beta\text{-PaBr}_5$.^[22,23] Figure 6 shows the crystal structure of U_2Br_{10} . The intermolecular U–U distances are above 6.2 Å, whereas the intramolecular U–U distances of the two distinct U_2Br_{10} molecules are much shorter (4.3003(3) and 4.2962(4) Å). These U–U distances are longer compared to $Sr[U_2F_{12}]$ with 3.8913(10) Å,^[36] as well as α - and $\beta\text{-UCl}_5$ with circa 4.17 Å,^[6,37] but shorter compared to $\alpha\text{-UF}_5$ (ca. 4.5 Å) and $\beta\text{-UF}_5$ (4.5 and 4.6 Å) with different coordi-

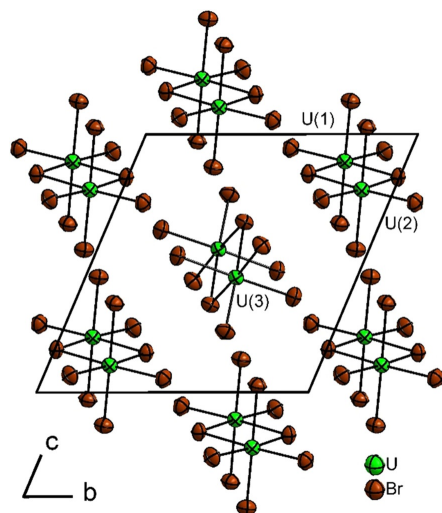


Figure 6. The crystal structure of $\gamma\text{-UBr}_5$. Displacement ellipsoids with 90% probability level at 100 K.

nation polyhedra.^[36,39] We note that the intramolecular U–U distance in the triclinic $\beta\text{-UBr}_5$ by Wilson and co-workers is 4.43(5) Å,^[23] which is in good agreement within the doubled standard uncertainty.

The Br atoms are arranged as a close-packing of spheres of the samarium type with Jagodzinski symbol hhc for the stacking of the hexagonal layers. The U atoms occupy one fifth of the octahedral voids between every pair of adjacent layers. The hexagonal planes of Br atoms are parallel to the plane (011).

Figure 7 shows a section of the crystal structure of $\gamma\text{-UBr}_5$ depicting the sequence of the hexagonal layers of the Br atoms by different colors. In ABC notation the sequence is $A\gamma'_{1/5}B\gamma''_{1/5}A\beta_{1/5}C\beta'_{1/5}A\beta''_{1/5}C\alpha_{1/5}Ba'_{1/5}Ca''_{1/5}B\gamma_{1/5}$.

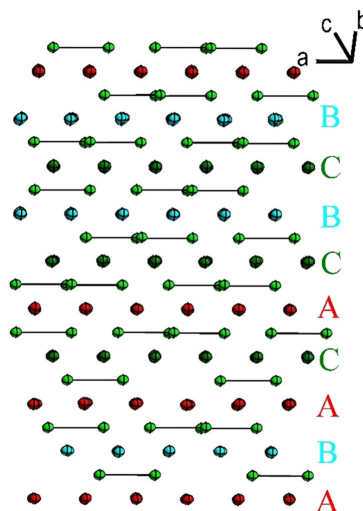


Figure 7. The stacking sequence projected approximately along [1 3 3] of the hexagonal packed Br layers in $\gamma\text{-UBr}_5$ shown in ABC notation, Br atoms in red, turquoise and dark green, depending on their layer kind. U atoms in light green, connected by black lines (along [4 1 1]) to indicate the positions of the $(UBr_5)_2$ molecules.

The group–subgroup relations between the space groups of $\alpha\text{-Sm}$ and $\gamma\text{-}(UBr_5)_2$ are shown in Figure 8. Again, the derived atomic coordinates of all atoms are in excellent agreement with the observed coordinates, showing the small deviation of the packing from the $\alpha\text{-Sm}$ type. The metric relations and coordinate values have been collected in the Supporting Information, Figures S6 and S7, and a complete derivation is given there.

Comment on the crystal structures of MX_5 compounds ($M = \text{Pa}, \text{U}; X = \text{Cl}, \text{Br}$)

Table 3 shows a comparison of the currently known MX_5 structure types and compounds ($M = \text{Pa}, \text{U}; X = \text{Cl}, \text{Br}$). $\alpha\text{-PaBr}_5$ was reported to crystallize in the orthorhombic as well as in the

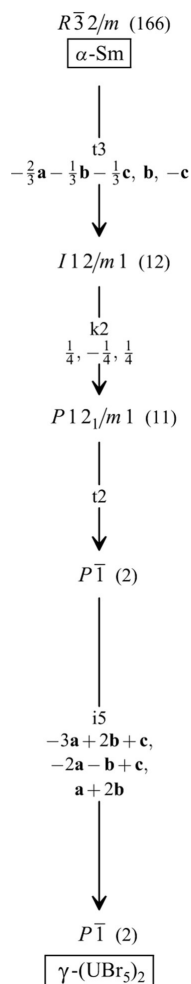


Figure 8. Group-subgroup relations between the space groups of α -Sm and γ -(UBr_5)₂.

monoclinic crystal system. If the volume of a $\text{Pa}_2\text{Br}_{10}$ molecule is calculated from the monoclinic β - PaBr_5 modification, ca. 420 \AA^3 is obtained; for γ - PaBr_5 it is 401 \AA^3 . However, this volume, which should be quite similar for the $\text{Pa}_2\text{Br}_{10}$ molecules among all its possible modifications, would result in a Z of ca. 3.6 (for $\text{Pa}_2\text{Br}_{10}$) or 3.8 for the monoclinic α - PaBr_5 ,^[22] respectively, and in a Z of 1.9 or 2.0 for the orthorhombic α - PaBr_5 .^[40] Therefore, we believe that the reported unit cell of the monoclinic α - PaBr_5 ^[22] is not correct, and the literature states it as preliminary results anyway. The report on orthorhombic α - PaBr_5 is quite likely to be correct, however it traces back to unpublished work. Computational crystal structure prediction of such compounds is not trivial, and our efforts are ongoing.

We note that for UCl_5 , both variants of Cl anion packings, cubic and hexagonal close-packing (Jagodzinski symbols c and h) are realized. For UBr_5 , only h had been known; now we also report here hhc . However, it is likely that the other stacking variants are possible too. Among other pentahalides, such as AuF_5 ,^[41] ReCl_5 ,^[42,43] and γ - and δ - MoCl_5 ,^[43] the double-hexagonal packing hc is known.^[44] To the best of our knowledge, the samarium packing has been observed previously only for α - MoCl_5 and WCl_5 .^[43,45] For an in-depth discussion of the packings of pentahalides see the literature.^[46]

Magnetism of γ - UBr_5

Several heteroleptic and a few homoleptic dinuclear uranium(V) complexes have been magnetically characterized, and most of them show antiferromagnetic coupling with susceptibility maxima in the range of 5 to 70 K.^[47–52] We conducted measurements of the magnetic susceptibility of γ - UBr_5 in the temperature range from 1.8 to 300 K. We do not observe antiferromagnetic behavior within this temperature range and the compound appears paramagnetic. The measurements are shown in Figure S8. We fitted the data in the temperature range from 5 to 300 K with a modified Curie–Weiss law $\chi_0 + C/(T - \theta)$ and obtained an effective magnetic moment μ_{eff} of $1.54(4) \mu_B$, a paramagnetic Curie temperature θ of $-6.68(3) \text{ K}$, and a temperature-independent paramagnetic susceptibility χ_0 of $700.2(6) \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. The electronic configuration of $[\text{Rn}]5f^1$ in UBr_5 results in a $^2F_{5/2}$ atomic ground state with an effective atomic moment of $2.54 \mu_B$. Crystal-field effects and covalent interactions reduce this value in actinoid compounds, as is the case for UBr_5 .^[53] Bickel and co-workers reported a linear correlation of the magnitude of χ_0 and μ_{eff} for various $5f^1$ actinoid oxides.^[54] They explain this effect in terms of a different amount of mixing of higher J multiplets from the ligand atoms into the ground state. As shown in Figure S8, our results agree well with their findings.

Conclusions

We present a corrected and significantly improved structural model for UCl_6 and its associated structure type, with much less distorted UCl_6 octahedra, showing essentially uniform U–Cl distances of 2.431(5), 2.437(5), and 2.439(6) Å, realistic displacement ellipsoids for the atoms, and much smaller standard uncertainties. Quantum chemical structure optimizations lead directly to the correct crystal structure for both UCl_6 and WCl_6 , even when starting the optimization from the incorrect structural model. Quantum chemical calculations can thus support least-squares crystal structure refinements, which obviously can converge to wrong local minima and cannot overcome singularity points. In the past, this has not only led to problems for UCl_6 , but also for WCl_6 .

We obtained a new low-temperature modification of UCl_6 , called It-UCl_6 , and characterized it based on its single-crystal structure. A new modification of UBr_5 , γ -(UBr_5)₂, was synthesized from U and Br_2 . Both crystal structures of It-UCl_6 and γ - UBr_5 can be derived from the structure of α -samarium, as the

7.3 A Revised Structure Model for the UCl_6 Structure Type, Novel Modifications of UCl_6 and UBr_5 , and a Comment on the Modifications of Protactinium Pentabromides

Table 3. A comparison of MX_5 structure types ($M=Pa, U; X=Cl, Br$). n.r. = not reported.

Structure type Compound	α - UCl_5		β - UCl_5		α - $PaBr_5$		γ - UBr_5	
	α - UCl_5	β - $PaBr_5$	β - UCl_5	β - UBr_5	γ - $PaBr_5$	α - $PaBr_5$	α - UBr_5	γ - UBr_5
Crystal system	monoclinic		triclinic		monoclinic		orthorhombic	
space group (No.)	$P2_1/n$ (14)		$P\bar{1}$ (2)		$P2_1/c$ (14)			
pearson symbol	$mP24$		$aP12$					
wyckoff sequence	14, e ⁶		2, f ⁶					
<i>a</i> [Å]	7.99(2)	8.385	7.07	7.449(7)	7.52(1)	12.69	7.25	n.r.
<i>b</i> [Å]	10.69(3)	11.205	9.65	10.127(14)	10.21(1)	12.82	12.12	n.r.
<i>c</i> [Å]	8.48(3)	8.950	6.35	6.686(14)	6.74(1)	9.92	9.13	n.r.
α [°]			89.10	89.25(12)	89.27(5)			68.217(1)
β [°]			117.36	117.56(4)	117.55(6)	108		69.639(2)
γ [°]	91.5(3)	91.1	108.54	108.87(9)	109.01(5)			89.522(2)
<i>V</i> [Å ³]	724.05	840.73	360.40	417.46	401.41	1534.9	802	n.r.
<i>Z</i> (for M_2X_{10})	2		1		3.6 (calc)		1.9	
<i>V</i> / <i>Z</i> Å ³	362	420	360	417	401	420 (assumed)	420 (assumed)	423
<i>T</i> / <i>K</i>	298		298				298	
Jagodzynski symbol of X packing	<i>c</i>		<i>h</i>				unknown	
Reference	[37]	[22]	[6]	[23]	[24]	[22]	[40]	[14]

anions are arranged in a closest-packing of spheres with the stacking sequence *hhc*. For UCl_5 both variants of Cl anion packings, *c* and *h* are realized; for UBr_5 only *h* had been known. Other pentahalides show the double-hexagonal packing *hc*, but to the best of our knowledge the *hhc* packing has been recognized only in two cases before.

The currently known MX_5 structure types and compounds ($M=Pa, U; X=Cl, Br$) were compared and it appeared that the reported unit cell of the monoclinic α - $PaBr_5$ is not correct.

Experimental Section

All work was carried out excluding moisture and air in an atmosphere of dried and purified argon (5.0, Praxair) using high-vacuum glass lines and a glovebox (MBraun). The glass vessels were flame-dried several times before utilization under vacuum. BCl_3 (Merck, > 99%) was distilled in vacuum and sealed in dried glass ampoules before use. UF_6 was obtained as a donation from Prof. Dr. H. Willner, Wuppertal, and was used after sublimation. Uranium turnings were washed several times (nitric acid, deionized water, acetone) and dried in vacuum. Bromine was dried over P_2O_{10} and distilled and sublimed several times.

Synthesis of UCl_6

The synthesis of UCl_6 was carried out in a Monel Schlenk line in FEP-vessels (a perfluorinated ethylene propylene copolymer) that were dried at 120 °C in vacuum. The preparation was performed according to O'Donnell, Steward and Wilson.^[55] 1237 mg (3.51 mmol) UF_6 were sublimed into the reaction vessel and an excess of BCl_3 (988 mg, 8.44 mmol) was sublimed onto it under cooling with liquid nitrogen. The reaction vessel was slowly warmed up to -100 °C. After one hour at this temperature the residual BCl_3 and the formed BF_3 were removed under vacuum. The reaction vessel was opened inside a glovebox and the UCl_6 (1519 mg, 3.37 mmol, 96%) was stored in flame-dried glass vials. The purity was checked by powder X-ray diffraction and IR spectroscopy. Single crystals were obtained by vacuum sublimation at 100 °C in glass ampoules.

Synthesis of γ - UBr_5

UBr_5 was synthesized by modification of a method from the literature.^[14] The modification included the complete exclusion of air in a flame-sealed glass apparatus. The apparatus was originally used for chemistry with liquid ammonia in the form of a modified Soxhlet extractor and is shown in Figure S9 (Supporting Information).^[56–58] For the synthesis, uranium metal turnings were placed onto the frit of the repeatedly flame-dried apparatus. Dry bromine was condensed into bulb A and the extractor was flame sealed under vacuum at b. The reaction bulb B was heated to 50 °C, using the water jacket while the other bulbs, A and C, were heated to 80 °C. The UBr_5 formed on the frit was constantly washed down to bulb A while byproducts like UBr_4 , oxidic impurities or remaining starting material, being insoluble in bromine, remained on the frit. The excess of bromine was removed at the end of the reaction by condensing it into bulb C. The purity was checked by powder X-ray diffraction, showing it to be already γ - UBr_5 , and IR spectroscopy. The crude γ - UBr_5 was recrystallized from Br_2 at 75 °C to obtain single crystals.

Single crystal X-ray diffraction

Diffraction experiments were carried out using a Stoe IPDS 2T diffractometer with monochromated molybdenum radiation ($Mo_{K\alpha}$, $\lambda = 0.71073$ Å, plane graphite monochromator) and an image plate detector. Evaluation and integration of the diffractometer data was carried out using the Stoe X-Area software suite.^[59] A numerical absorption correction for rt - UCl_6 and lt - UCl_6 was applied using X-RED32 and X-Shape of the Stoe X-Area software package.^[60,61]

Diffraction experiments on γ - UBr_5 were carried out on a Bruker D8 Quest Single Crystal Diffractometer ($Mo_{K\alpha}$, $\lambda = 0.71073$ Å, plane graphite monochromator, Photon 100 CMOS detector) using the APEX2 software.^[62] Absorption correction was carried out using multi-scan procedures in SADABS.^[63]

The structures were solved using Direct Methods (SHELXT)^[64] and refined against F^2 (SHELXL).^[65] Missing atoms were located by Difference Fourier synthesis and refined with anisotropic displacement parameters. CSD 1874539 (rt - UCl_6), 1874540 (lt - UCl_6), and 1874541 (γ - U_2Br_{10}) contain the supplementary crystallographic data

for this paper. These data are provided free of charge by The Cambridge Crystallographic Data Centre.

PPMS magnetic measurements

DC-magnetic data were collected with the aid of the VMS option of a physical property measurement system (ppms) of LOT-Quantum Design. Temperature-dependent magnetic data were recorded in the range from 1.8 to 300 K, with an applied field of 90 kOe. The collected data were corrected with respect to the diamagnetic moment of the sample holder out of polypropylene.

Quantum chemical calculations

The periodic quantum chemical calculations on UCl_6 and WCl_6 were carried out using the PBE0 hybrid density functional method (DFT).^[66,67] The weak van der Waals interactions between the molecular species were taken into account with the empirical D3 dispersion correction (Becke–Johnson-damping + three-body ABC correction).^[68–70] We applied triple-zeta-valence + polarization (TZVP) level basis sets derived from the Karlsruhe def2 basis sets (see Supporting information for the details and full basis set listings).^[71] All calculations were done with the CRYSTAL17 program package.^[72] The reciprocal space was sampled using a $2 \times 2 \times 4$ Monkhorst–Pack-type k -point grid. For the evaluation of the Coulomb and exchange integrals (TOLINTEG), tight tolerance factors of 8, 8, 8, and 16 were used. Both the atomic positions and lattice constants were fully optimized within the constraints imposed by the space group symmetry. Default optimization convergence thresholds and DFT integration grid (XLGRID) were applied in all calculations. The harmonic vibrational frequencies were obtained by using the computational scheme implemented in CRYSTAL.^[73,74]

Acknowledgements

We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft for funding, Solvay for the generous donation of fluorine and Prof. Dr. H. Willner, Wuppertal, for the donation of the UF_6 . A.J.K. thanks CSC, the Finnish IT Center for Science, for computational resources. We thank Dr. Tobias Stürzer (Bruker AXS) for helpful discussions.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: bromide · chloride · crystal structures · protactinium · uranium

- [1] J. F. Carter, F. A. Jenkins, M. Kamen, C. E. Larsen, M. Lipkind, S. Weismann, *RL-4.6.73*, Lawrence Livermore Lab., [Rep.] UCRL, Berkeley, Calif., United States of America, **1943**.
- [2] E. C. Evans, C. A. Kraus, *Report A-2329 Pt.3* **1946**.
- [3] C. A. Kraus, *Report A-557*, Lawrence Livermore Lab., [Rep.] UCRL, Berkeley, Calif., United States of America **1943**.
- [4] C. A. Kraus, *Report N-18*, Lawrence Livermore Lab., [Rep.] UCRL, Berkeley, Calif., United States of America **1943**.
- [5] H. G. Reiber, US 2499336, **1950**.
- [6] W. Kollitsch, U. Müller, *Z. Anorg. Chem.* **1974**, *410*, 21–31.
- [7] T. A. O'Donnell, P. W. Wilson, H. J. Hurst, in *Inorganic Syntheses*, Wiley, Hoboken, **1976**, pp. 143–147.
- [8] O. Johnson, T. Butler, *Report CC-1524*, MP Ames, **1944**.
- [9] M. B. Allen, *RL-4.6.77*, Lawrence Livermore Lab., [Rep.] UCRL, Berkeley, Calif., United States of America, **1943**.
- [10] F. L. Reynolds, *RL-4.6.78*, Lawrence Livermore Lab., [Rep.] UCRL, Berkeley, Calif., United States of America, **1943**.
- [11] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1948**, *1*, 265–268.
- [12] J. C. Taylor, P. W. Wilson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 1481–1484.
- [13] C. Zimmermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1881**, *14*, 1934–1939.
- [14] F. Lux, G. Wirth, K. W. Bagnall, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2807–2813.
- [15] J. H. Levy, J. C. Taylor, P. W. Wilson, *J. Less-Common Met.* **1975**, *39*, 265–270.
- [16] A. Blair, H. Ihle, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 3795–3803.
- [17] J. Prigent, *Compt. Rend.* **1954**, *239*, 424–426.
- [18] J. Prigent, J. Lucas, *Compt. Rend.* **1961**, *253*, 474–476.
- [19] G. Kaufmann, *Rev. Chim. Miner.* **1964**, *1*, 129–130.
- [20] G. Kaufmann, R. Rohmer, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1961**, 1969–1973.
- [21] D. Brown, J. A. Berry, J. H. Holloway, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1385–1388.
- [22] D. Brown, T. J. Petcher, A. J. Smith, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 178–182.
- [23] J. H. Levy, J. C. Taylor, P. W. Wilson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 1055–1057.
- [24] D. Brown, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1979**, *15*, 219–223.
- [25] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1948**, *1*, 285–287.
- [26] G. Raynerd, G. J. Tatlock, J. A. Venables, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 1896–1900.
- [27] F. Tamadon, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 767–769; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 797–799.
- [28] J. C. Taylor, P. W. Wilson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 1216–1220.
- [29] D. K. Smith, R. L. Landingham, G. S. Smith, Q. Johnson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 1563–1563.
- [30] A. Mos, M. Ströbele, H.-J. Meyer, *J. Cluster Sci.* **2015**, *26*, 187–198.
- [31] M. T. Dove, B. M. Powell, G. S. Pawley, L. S. Bartell, *Mol. Phys.* **1988**, *65*, 353–358.
- [32] A. P. Isakina, A. I. Prokhvatilov, J. Rodríguez-Carvajal, *Low Temp. Phys.* **2000**, *26*, 296–304.
- [33] U. Müller, *Symmetry Relationships between Crystal Structures: Applications of Crystallographic Group Theory in Crystal Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2017**.
- [34] *International Tables for Crystallography, Volume A1: Symmetry Relations Between Space Groups* (Eds.: H. Wondratschek, U. Müller), Springer, Dordrecht, **2010**.
- [35] J. C. Taylor, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *20*, 197–273.
- [36] B. Scheibe, C. Pietzonka, O. Mustonen, M. Karpainen, A. J. Karttunen, M. Atanasov, F. Neese, M. Conrad, F. Kraus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2914–2918; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 2964–2968.
- [37] G. S. Smith, Q. Johnson, P. E. Elson, *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 300–303.
- [38] P. Gary Eller, A. C. Larson, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *37*, 129–133.
- [39] R. R. Ryan, R. A. Penneman, L. B. Asprey, R. T. Paine, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 3311–3313.
- [40] D. Brown, A. G. Maddock, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1963**, *17*, 289–341.
- [41] I.-C. Hwang, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3690–3693; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3803–3805.
- [42] K. F. Mucker, G. S. Smith, Q. Johnson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 874–879.
- [43] J. Beck, F. Wolf, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1997**, *53*, 895–903.
- [44] U. Müller, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, *34*, 256–267.
- [45] F. A. Cotton, C. E. Rice, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 2833–2834.
- [46] U. Müller, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1986**, *42*, 557–564.
- [47] R. K. Rosen, R. A. Andersen, N. M. Edelstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4588–4590.
- [48] G. Nocton, P. Horeglad, J. Pécaut, M. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16633–16645.
- [49] L. P. Spencer, E. J. Schelter, P. Yang, R. L. Gdula, B. L. Scott, J. D. Thompson, J. L. Kiplinger, E. R. Batista, J. M. Boncella, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3795–3798; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3853–3856.
- [50] P. L. Arnold, G. M. Jones, S. O. Odoh, G. Schreckenbach, N. Magnani, J. B. Love, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 221–227.
- [51] D. M. King, F. Tuna, E. J. L. McInnes, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Science* **2012**, *337*, 717–720.
- [52] A.-C. Schmidt, F. W. Heinemann, W. W. Lukens, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11980–11993.

7.3 A Revised Structure Model for the UCl_6 Structure Type, Novel Modifications of UCl_6 and UBr_5 , and a Comment on the Modifications of Protactinium Pentabromides

- [53] *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements* (Eds.: L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger, J. J. Katz), Springer, Dordrecht, **2006**.
- [54] M. Bickel, B. Kanellakopoulos, *J. Solid State Chem.* **1993**, *107*, 273–284.
- [55] T. A. O'Donnell, D. F. Stewart, P. Wilson, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1438–1441.
- [56] R. A. Bailey, R. G. Bates, G. J. Janz, L. I. Katzin, D. W. Meek, J. Nessler, E. Price, H. Strehlow, *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents*, Academic Press, New York, San Francisco, London, **1966**.
- [57] A. Stock, B. Hoffmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 895–900.
- [58] E. Zintl, O. Kohn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1928**, *61*, 189–199.
- [59] X-Area, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2013**.
- [60] X-RED32, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2017**.
- [61] X-Shape, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2017**.
- [62] APEX2, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2014**.
- [63] SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2014**.
- [64] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2015**, *71*, 3–8.
- [65] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [66] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [67] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [68] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [69] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [70] T. Risthaus, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 1580–1591.
- [71] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [72] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalieri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1360.
- [73] F. Pascale, C. M. Zicovich-Wilson, F. López Gejo, B. Civalieri, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 888–897.
- [74] C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, C. Roetti, V. R. Saunders, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1873–1881.

Manuscript received: January 25, 2019

Accepted manuscript online: March 13, 2019

Version of record online: April 8, 2019

CHEMISTRY

A European Journal

Supporting Information

A Revised Structure Model for the UCl_6 Structure Type, Novel Modifications of UCl_6 and UBr_5 , and a Comment on the Modifications of Protactinium Pentabromides

H. Lars Deubner,^[a] Stefan S. Rudel,^[a] Malte Sachs,^[a] Clemens Pietzonka,^[a] Antti J. Karttunen,^[b] Sergei I. Ivlev,^[a] Matthias Müller,^[a] Matthias Conrad,^[a] Ulrich Müller,^[a] and Florian Kraus^{*[a]}

chem_201900389_sm_miscellaneous_information.pdf

Supporting Information

Content

Calculated Powder X-ray patterns of trigonal UCl_6	2
Calculated Powder Neutron Patterns of trigonal UCl_6	3
Crystal Structure of UCl_6 using the coordinates of Wilson & Taylor	4
Crystal structure of It- UCl_6	5
Powder X-ray diffraction pattern of γ - UBr_5 at 293 K	6
Group-theoretical derivation of the crystal structure of γ - $(UBr_5)_2$ from the samarium type	7
Magnetic Susceptibility of γ - UBr_5	10
Modified Soxhlet extractor for the extraction of UBr_5 with liquid ammonia	11
Quantum chemical calculations	12
Literature	12

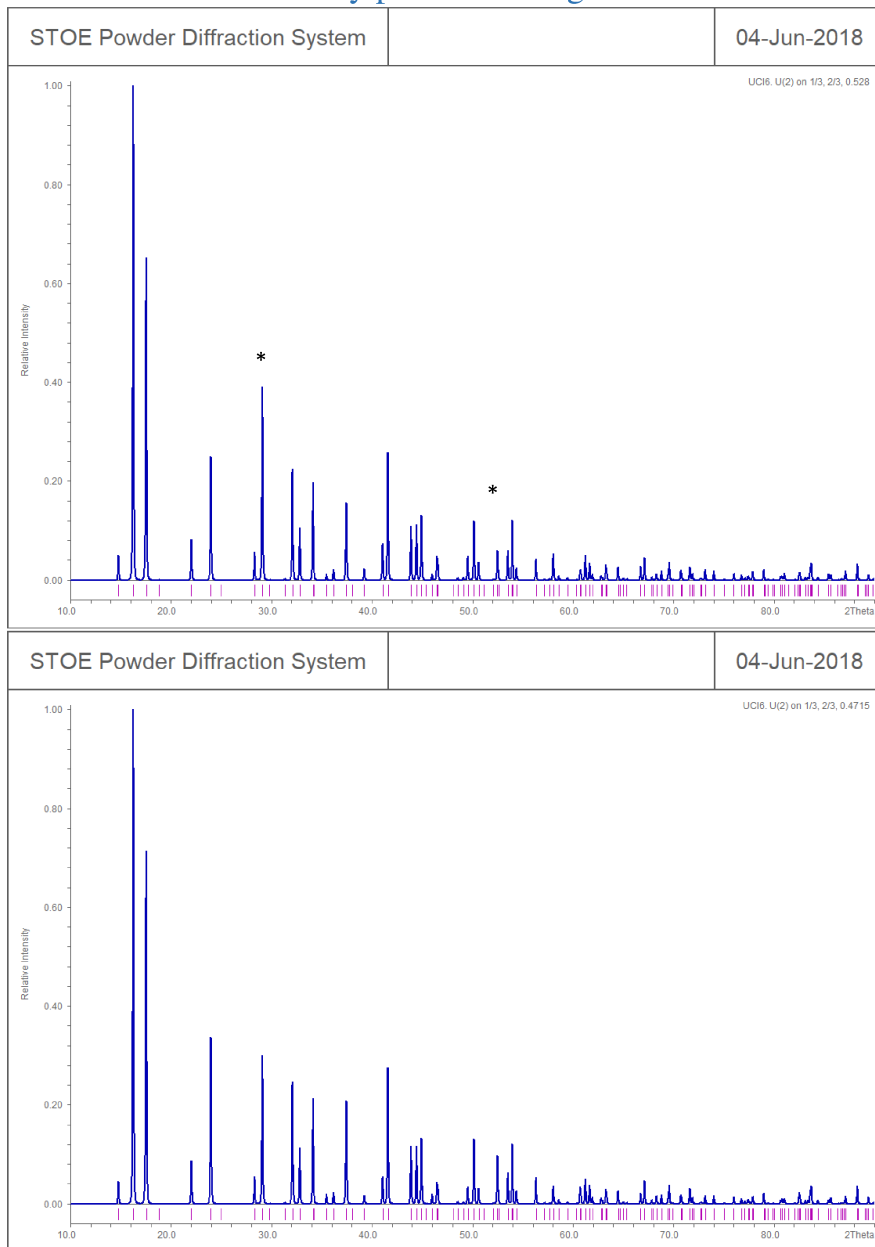
Calculated Powder X-ray patterns of trigonal UCl_6 

Figure S 1. Top: Calculated powder X-ray diffraction pattern ($\text{CuK}\alpha_1$) for the trigonal UCl_6 structure model refined using the atomic coordinates of the Taylor-Wilson model. Bottom: Calculated powder X-ray diffraction pattern ($\text{CuK}\alpha_1$) for the trigonal UCl_6 structure model refined using our atomic coordinates.

The probably clearest difference of intensity is seen in the reflections at ca. 30° and 52° 2θ , marked with an asterisk.

Calculated Powder Neutron Patterns of trigonal UCl_6

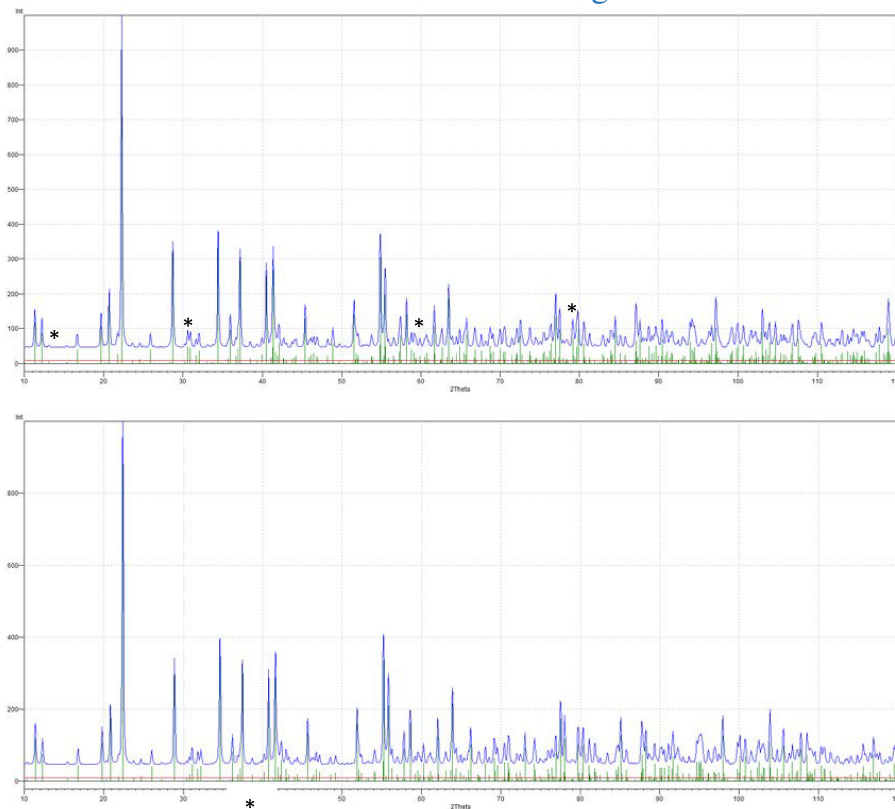


Figure S 2. Top: Calculated powder neutron powder diffraction pattern ($\lambda = 1.082 \text{ \AA}$) for the trigonal UCl_6 structure model refined using the atomic coordinates of the Taylor-Wilson model. Bottom: Calculated neutron powder diffraction pattern ($\lambda = 1.082 \text{ \AA}$) for the trigonal UCl_6 structure model refined using our atomic coordinates.

The asterisks show the minute differences of the powder neutron diffraction patterns.

Crystal Structure of UCl_6 using the coordinates of Wilson & Taylor

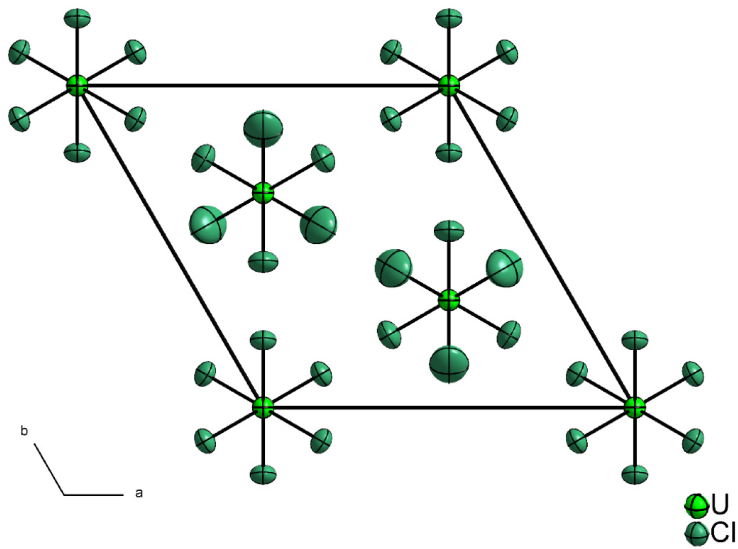


Figure S 3. The crystal structure of UCl_6 using the coordinates of Taylor and Wilson. Anisotropic displacement parameters at 70 % probability at 253 K. Note the different ADPs of the Cl atom in this structure model.

Crystal structure of $It-UCl_6$

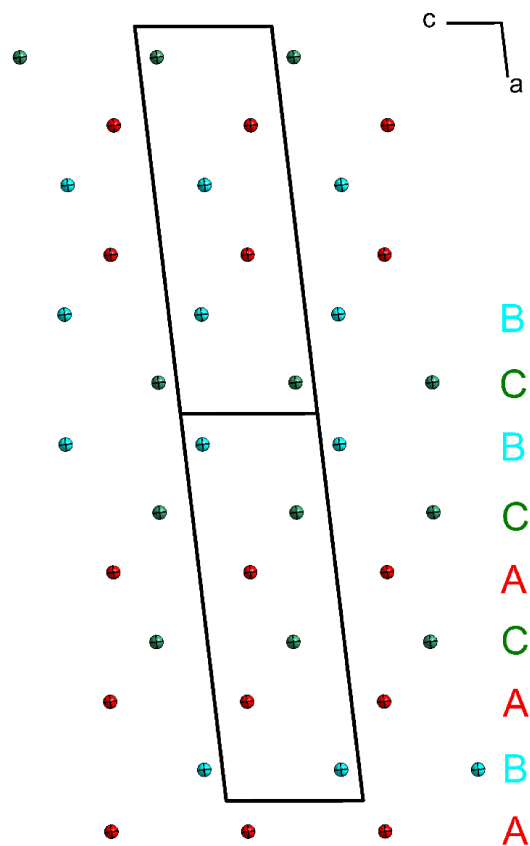


Figure S4. The stacking sequence of the hexagonal close-packed Cl layers in $It-UCl_6$ shown in ABC-notation, Cl atoms in red, turquoise and dark green, respectively. U atoms omitted for clarity.

Powder X-ray diffraction pattern of γ - UBr_5 at 293 K

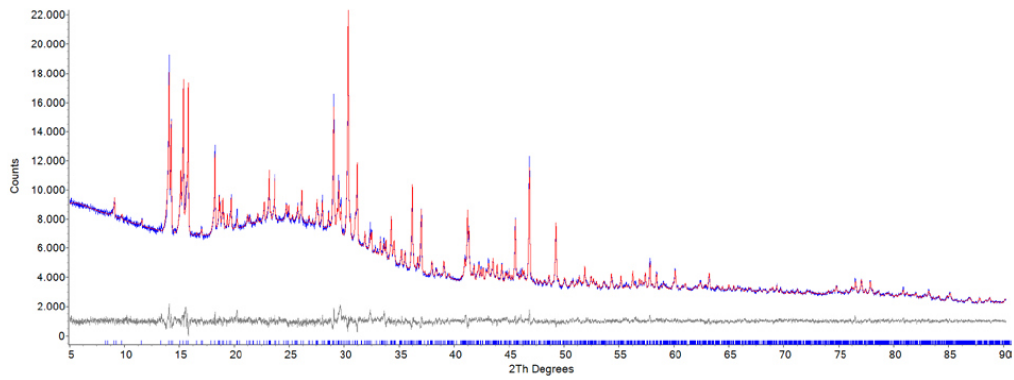


Figure S5. Observed (blue) and calculated powder X-ray pattern of UBr_5 after Rietveld refinement. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 0.0185$, $R_{wp} = 0.0244$, $S = 1.74$.

Group-theoretical derivation of the crystal structure of γ -(UBr_5)₂ from the samarium type

The bromine atoms are arranged as in α -samarium, i. e. in a closest-packing of spheres with the stacking sequence $ABACACBCB$ or hhc (Jagodzinski notation). The uranium atoms occupy one fifth of the octahedral voids in every interlayer sheet. The atoms U(3) are always located between two h layers, forming (UBr_5)₂ molecules with inherent point symmetry $\bar{1}$. The atoms U(1) and U(2) are located between one h and one c layer, forming (UBr_5)₂ molecules with inherent point symmetry 1.

α -Samarium crystallizes rhombohedral with $a = 3.63 \text{ \AA}$, $c = 26.23 \text{ \AA}$, $cla = 7.26$, $Z = 3$ (hexagonal axes). Assuming a van der Waals radius of $r(\text{Br}) = 1.935 \text{ \AA}$ and an ideal cla ratio for the closest packing of spheres, $cla = 9 \times \frac{1}{3} \sqrt{6} = 7.3485$, the ideal unit cell for the packing of the Br atoms is (hexagonal setting):

$$a = 3.870 \text{ \AA}, c = 28.439 \text{ \AA}$$

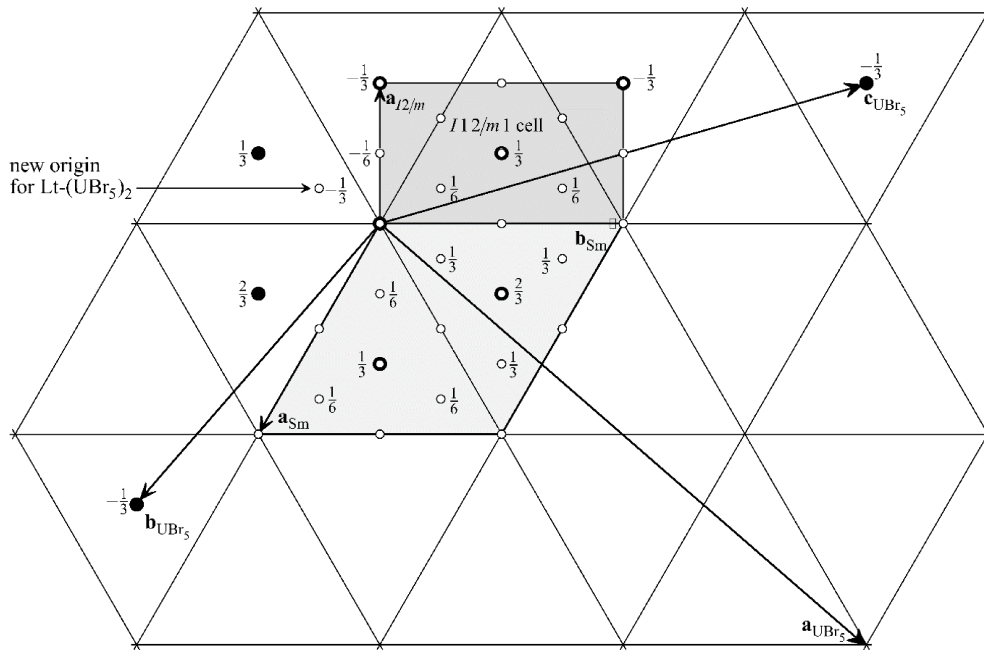
Taking the cell transformations mentioned in the following Bärnighausen tree, the ideal triclinic unit cell parameters for It -(UBr_5)₂ are:

	calculated	observed (100K)
a	10.239 \AA	10.402 \AA
b	11.172 \AA	11.162 \AA
c	1.2440 \AA	12.294 \AA
α	68.95°	68.33°
β	69.34°	69.64°
γ	90.00°	89.53°
V	1229.5 \AA^3	1231.8 \AA^3

All molecules have their $U \cdots U$ directions approximately parallel to $[110](\text{hex}) = [511](UBr_5)$.

The hexagonal layers of the packing of spheres are parallel to $(001)(\text{hex}) = (011)(UBr_5)$.

The metrical relations are shown in Figure S6.



$\mathbf{b}_{I2/m} = \mathbf{b}_{Sm}$, $\mathbf{c}_{I2/m} = -\mathbf{c}_{Sm}$ is perpendicular to the plane of the paper.

Figure S6. Metrical relations of α -Sm to $It-(UBr_5)_2$.

The group–subgroup relations between space groups of α -Sm and γ - UBr_5 are shown as a Bärnighausen tree. The space group $I12/m1$ is one of the three settings for $C12/m1$ (cell choice 3 according to *International Tables for Crystallography* Vol. A). The step of symmetry reduction $I12/m1 \rightarrow P121/m1$ involves an origin shift that takes care of the different origin positions in α -Sm and $It-(UBr_5)_2$.

Taking together all basis transformations mentioned in the Bärnighausen tree, the overall transformation is given by:

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})_{UBr_5} = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})_{Sm} \begin{pmatrix} 2 & 4/3 & -2/3 \\ 3 & -1/3 & 5/3 \\ 0 & -1/3 & -1/3 \end{pmatrix} \quad \det = 10/3$$

The corresponding overall transformation for the coordinates is:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix}_{UBr_5} = \begin{pmatrix} \frac{1}{5} & \frac{1}{5} & \frac{3}{5} & \frac{3}{10} \\ \frac{3}{10} & -\frac{1}{5} & -\frac{8}{5} & -\frac{11}{20} \\ -\frac{3}{10} & \frac{1}{5} & -\frac{7}{5} & -\frac{9}{20} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix}_{Sm}$$

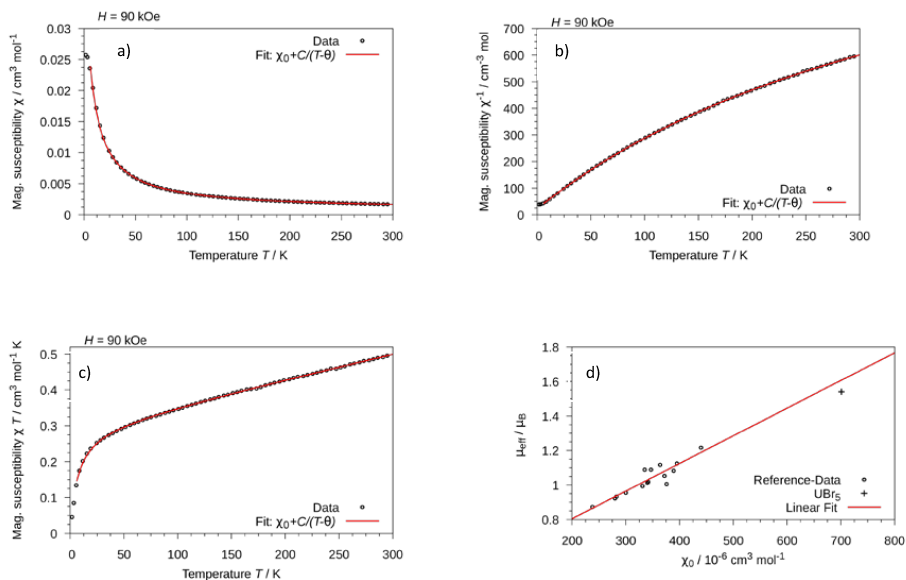
Magnetic Susceptibility of γ - UBr_5 

Figure S8: a) – c) Temperature dependency of the magnetic susceptibility of γ - UBr_5 between 300 K and 1.8 K at a field of 90 kOe: a) χ vs. T b) χ^{-1} vs T c) χT vs T. d) Comparison to $[\text{Rd}]^{\text{f}}$ oxides from the literature.^[1]

Modified Soxhlet extractor for the extraction of UBr_5 with liquid ammonia

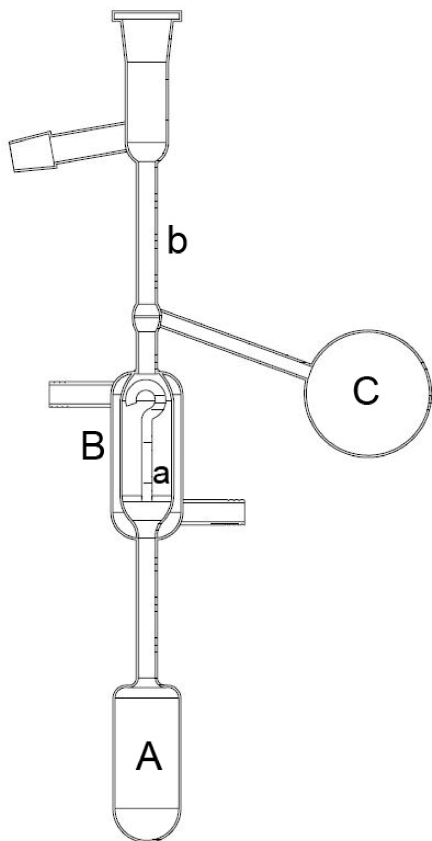


Figure S9. Drawing of the modified Soxhlet extractor used for extraction of UBr_5 with liquid ammonia.

Quantum chemical calculations

Additional basis set details

The following basis sets, modified from molecular Karlsruhe basis sets,^[2] were applied for U, W, and Cl.

U: The basis set was taken from previous work.^[3]

W: The def2-TZVP basis set with 60-electron effective core potential was used as a starting point. The diffuse s- and p-type functions with exponents of 0.042 and 0.04 were removed. The s-function with an exponent of 0.116 was made an sp-type function with an exponent of 0.11. The exponents of the two outermost d-functions were increased from 0.102 and 0.279 to 0.238 and 0.572. The f-function was removed.

Cl: The basis set was taken from previous work.^[4]

Full basis set listing for W in CRYSTAL format

```

274 10
INPUT
14. 0 2 2 2 1 1
14.322856 1192.395882 0
7.161428 32.522933 0
10.021641 359.031967 0
5.010820 24.030380 0
6.597997 108.301349 0
3.298999 10.982528 0
2.258888 14.152579 0
3.464110 -14.056435 0
0 0 3 2.0 1.0
30.000000000 0.32246483410
27.000000000 -0.46692257214
13.078045684 0.42699563776
0 0 1 2.0 1.0
4.8100449717 1.0000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.98497804263 1.0000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.44910485344 1.0000000000
0 1 1 0.0 1.0
0.11 1.0 1.0
0 2 4 6.0 1.0
17.000000000 -0.37817768433E-01
12.431973432 0.10905673845
5.1586217658 -0.29399955020
1.2801454812 0.51560726697
0 2 1 0.0 1.0
0.62856790898 1.0000000000
0 3 3 4.0 1.0
7.4064737315 0.86993963018E-01
5.9026268603 -0.17667540011
1.2984756750 0.55145697030
0 3 1 0.0 1.0
0.57153508541 0.95313596535
0 3 1 0.0 1.0
0.23845526606 1.0000000000

```

Literature

- [1] M. Bickel, B. Kanellakopoulos, *J. Solid State Chem.* **1993**, *107*, 273–284.
- [2] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [3] B. Scheibe, S. Lippert, S. S. Rudel, M. R. Buchner, O. Burghaus, C. Pietzonka, M. Koch, A. J. Karttunen, F. Kraus, *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 12145–12153.

7.3 A Revised Structure Model for the UCl_6 Structure Type, Novel Modifications of UCl_6 and UBr_5 , and a Comment on the Modifications of Protactinium Pentabromides

- [4] V. Sivchik, R. K. Sarker, Z.-Y. Liu, K.-Y. Chung, E. V. Grachova, A. J. Karttunen, P.-T. Chou, I. O. Koshevoy, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11475–11484.
[5] X. Cao, M. Dolg, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2004**, *673*, 203–209.

7.4 $[UCl_4(HCN)_4]$ – a hydrogen cyanide complex of uranium tetrachloride

S. S. Rudel,^{ab} C. Pietzonka,^{ab} M. Hoelzel^c and F. Kraus^{*ab}

^a Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße 4, 35032 Marburg, Germany

^b WZMW, Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg, Germany

^c Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz,
Lichtenbergstraße 1, 85747 Garching, Germany

Chem. Commun. **2018**, *54*, 1241–1244.

DOI: 10.1039/c7cc09401a

Reproduced from S. S. Rudel, C. Pietzonka, M. Hoelzel and F. Kraus, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 1241, with permission from The Royal Society of Chemistry.



[UCl₄(HCN)₄] – a hydrogen cyanide complex of uranium tetrachloride†

S. S. Rudel,^{ab} C. Pietzonka,^{ab} M. Hoelzel^c and F. Kraus^{id}*^{ab}Cite this: *Chem. Commun.*, 2018, 54, 1241Received 7th December 2017,
Accepted 2nd January 2018

DOI: 10.1039/c7cc09401a

rsc.li/chemcomm

The reaction of uranium tetrachloride with anhydrous liquid hydrogen cyanide yields a turquoise microcrystalline powder of tetrachlorido-tetraformonitriuranium(IV), [UCl₄(HCN)₄]. We determined the crystal structure of this compound by powder neutron diffraction. The compound was further characterized by IR spectroscopy and thermogravimetric analysis as well as by magnetic measurements. The paramagnetic compound crystallizes in the tetragonal space group type *I*4. To the best of our knowledge this compound represents the first structurally elucidated uranium(IV) complex with HCN as a ligand.

Compared to the multitude of known cyanide complexes of the transition metals, only a few examples have been reported for uranium, and no pseudobinary uranium cyanides have been synthesized to date.^{1–8} In contrast, however, coordination compounds of the free prussic acid are extremely rare in comparison, irrespective of the central atom.^{9–23} We tend to ascribe this to the difficulties that arise during handling the highly toxic hydrogen cyanide, a liquid, with a boiling point just above room temperature that additionally tends to polymerize. Depending on the conditions, the latter can even lead to explosions.^{24,25} While cyanide salts of monovalent cations, for example of the alkali metals, are slightly soluble in liquid anhydrous HCN (aHCN), ionic compounds of higher valent metals are practically insoluble in it.^{24,25} However, with Lewis acidic compounds of more covalent character, like BeCl₂, BCl₃, VCl₄, or NbCl₅, hydrogen cyanide acts as a Lewis base and forms adducts. These are supposedly dissolved in the form of the respective molecular formonitriole complexes.^{13,16,22,23} The sublimateable TiCl₄·2HCN, which was the first described HCN

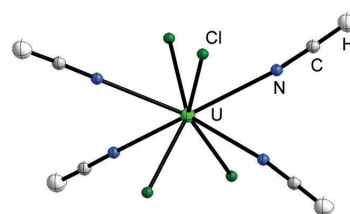
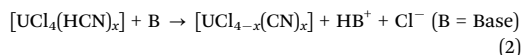
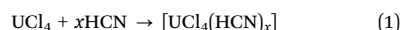


Fig. 1 The structure of the [UCl₄(HCN)₄] molecule in its solid state compound. Isotropic displacement parameters at 70% probability at 50 K for all atoms.

adduct,⁹ was reported to be partially reduced to Ti(III) by warming to 60 °C in liquid aHCN,¹⁹ and to form TiN upon pyrolysis of the gaseous compound.²⁶ Stable HCN adducts thus might be promising starting compounds for hard or refractory nitride coatings.

Bagnall and coworkers observed a reaction of UCl₄ with liquid aHCN in the context of their research on uranium cyanides. Besides the position of the IR bands of the obtained compound, only its decomposition to UCl₄ and HCN under vacuum was reported.² These authors synthesized the HCN adduct according to eqn (1) in prospect of the synthesis of uranium cyanides by the elimination of hydrogen chloride from the intermediate compound by addition of a base (eqn (2)), in which they were unsuccessful.



However, when they reacted UCl₄ with NH₄CN in liquid ammonia, they were able to substitute one chloride ion by a cyanide ion, forming [UCl₃(CN)]·4NH₃. Having reported on the HCN adduct of UF₅ recently,²⁷ we wondered what the nature of the HCN adduct of UCl₄ should be.

^a Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerweinstraße 4, 35032 Marburg, Germany. E-mail: florian.kraus@chemie.uni-marburg.de;

Web: <https://www.uni-marburg.de/fb15/ag-kraus>

^b WZMW, Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg, Germany

^c Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz, Lichtenbergstraße 1, 85747 Garching, Germany. E-mail: markus.hoelzel@frm2.tum.de

† Electronic supplementary information (ESI) available: For experimental procedures and details on analytical data, see the supporting information.^{39–44} CSD 433858. See DOI: 10.1039/c7cc09401a

After sublimation of aHCN onto a sample of powdered grass-green UCl_4 , a turquoise colored powder under a colorless liquid was obtained after melting of the HCN. Removing the excess of HCN after one week under cooling led to a highly moisture sensitive blueish green powder of the composition $[\text{UCl}_4(\text{HCN})_4]$. The compound is relatively stable at room temperature, if free from residual HCN.

After two weeks of storage at 2 °C under liquid HCN we observed signs of decomposition of the solvent. Namely, a brown tint occurred and flocculation of a brown substance started. So, neither crystallization in HCN nor growing crystals by application of heat was successful, because of the thermal instability of $[\text{UCl}_4(\text{HCN})_4]$. The powder X-ray diffraction pattern obtained at room temperature could be indexed in the tetragonal crystal system and the unit cell parameters could be determined. Mass spectrometry coupled thermal analysis indicated a mass loss of four equivalents of HCN per UCl_4 . The IR spectra (see below) indicated U–N bonding as the H–C stretch was observed. A pycnometric density measurement led to approximately $\rho = 2.76 \text{ g cm}^{-3}$ and thus indicated $Z = 2$. The extinction conditions only pointed to I centering. So, the structure could be solved by crystallographic reasoning. However, only the uranium atom could be refined using the powder X-ray data. The position of the C, Cl, and N atoms could not be located as well as the H atom positions. Using powder neutron diffraction data (Fig. 2), the structure solution and refinement succeeded in the space group $I4$ with cell parameters $a = 9.0137(2) \text{ \AA}$, $c = 7.4037(3) \text{ \AA}$, $V = 601.53(2) \text{ \AA}^3$, and $Z = 2$ at $T = 295 \text{ K}$, and $a = 8.9122(4) \text{ \AA}$, $c = 7.3255(7) \text{ \AA}$, and $V = 581.84(7) \text{ \AA}^3$ at $T = 50 \text{ K}$. All atoms could be located and their displacement parameters refined isotropically.

The uranium atom is coordinated by four Cl atoms and by four HCN molecules in a bisphenoidal shape (Fig. 1). The HCN molecules coordinate *via* the N atom to the U atom, as

Table 1 Assignment of IR bands of $[\text{UCl}_4(\text{HCN})_4]$, solid,³⁴ and gaseous HCN.³⁵ Numbering according to the literature³⁵

$[\text{UCl}_4(\text{HCN})_4]$ $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	HCN(gas) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	HCN(solid) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Assignment
3159	3311	3132	$\nu_3: \nu(\text{C-H})$
2119	2097	2097	$\nu_1: \nu(\text{C}\equiv\text{N})$
785	712	838	$\nu_2: \delta(\text{H-C}\equiv\text{N})$
762		828	$\nu_2: \delta(\text{H-C}\equiv\text{N})$

expected. The U–Cl distance is observed to be 2.623(9) Å, the U–N distance to be 2.603(8) Å. Both are in the range of atomic distances reported for other compounds of bisphenoidal shape, such as the analogous acetonitrile complex $[\text{UCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]$ (U–Cl: 2.620(4)–2.627(4),²⁸ resp. 2.614(2)–2.624(2) Å,²⁹ U–N: 2.577(14)–2.601(13),²⁸ resp. 2.567(6)–2.599(6) Å²⁹) which however does not crystallize isotypically, or in the bipyridine complex $[\text{UCl}_4(\text{Me}_2\text{bpy})_2]$ (U–Cl: 2.622(2)–2.641(1) Å, U–N: 2.617(3)–2.674(3) Å).³⁰ As opposed to these reports the U–N distance is longer in the amine complex, $[\text{UCl}_4(1,2\text{-bis}(\text{dimethylamino})\text{-ethane})_2]$, which is likely due to steric reasons (U–Cl: 2.600(4)–2.617(3) Å, U–N: 2.769(9)–2.810(8) Å).³¹ The molecular structure is quite similar as well to the nitrile adducts reported in the literature.^{35,46} Finally, the uranium(III) complex $[\text{UCl}_3(\text{pyridine})_4]_2$ shows slightly longer U–N as well as U–Cl_{terminal} atomic distances (U–Cl: 2.734(2)–2.768(2) Å, U–N: 2.690(8)–2.772(7) Å) as may be expected.³² The N–C bond length observed by us is 1.13(1) Å, the C–H bond length is 1.05(3) Å. Both bond lengths are the same as those of pure HCN within the three sigma criterion when compared to atomic distances obtained from the microwave spectroscopic data of gaseous HCN (C–N: 1.156(1) Å, C–H: 1.064(4) Å),³³ as well as for estimations of bond lengths for solid HCN with reference to X-ray and IR spectroscopic data (C–H: 1.07(2) Å, C–N: 1.160(5) Å).^{21,34} This observation is in accordance with other HCN coordination

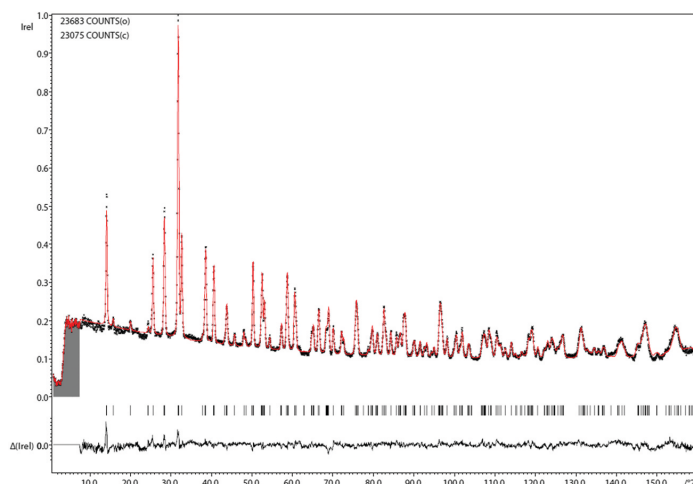


Fig. 2 Neutron diffraction pattern of $[\text{UCl}_4(\text{HCN})_4]$ at 50 K: experimental data (black crosses), calculated Rietveld profile (red) and difference profile (bottom, black). The calculated reflection positions are shown as black ticks. The range from 0 to ca. 7° 2θ has been excluded from the refinement.

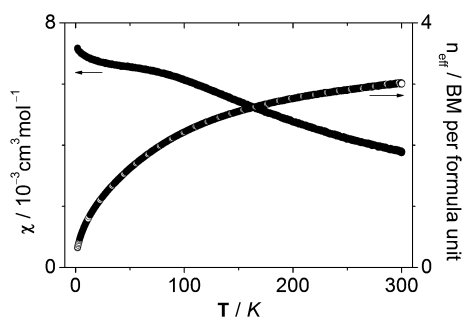


Fig. 3 Molar susceptibility and effective magnetic moment of $[\text{UCl}_4(\text{HCN})_4]$.

compounds like $[\text{TiCl}_4(\text{HCN})_2]$ (C–N: 1.11(1) Å),¹⁰ $[\text{NbCl}_5(\text{HCN})]$ (C–N: 1.090(4) Å),²² and $[\text{VCl}_4(\text{NCH})_2]$ (C–N: 1.12(1)–1.14(1) Å, C–H: 1.11(9) Å).²³ In the IR spectrum of the title compound (Fig. S1, ESI†) we observed bands at 3159, 2119, 785, and 762 cm^{-1} which correspond well to the reported ones (3150, 2115, 785 and 760 cm^{-1}).² For their assignment see Table 1. The bands are only slightly shifted compared to gaseous HCN (3311, 2097, and 712 cm^{-1}).³⁵ We undertook an attempt to obtain Raman spectra but despite several attenuations of the laser beam only sample decomposition was observed.

As reported,² HCN can be removed from $[\text{UCl}_4(\text{HCN})_4]$ by the application of fine vacuum whereby pure UCl_4 is recovered. At atmospheric pressure, thermal decomposition occurs significantly between 70 and 150 °C. In this range, a mass loss of approximately 19% (22.16% in theory) was detected that was assigned to HCN *via* simultaneous mass spectrometry of the liberated gas. The deviation between the observed and calculated mass loss is ascribed to the transfer of the sample into the thermogravimetric analysis instrument in air and subsequent evacuation and purging of the device. This handling may cause partial hydrolysis and loss of some HCN in the vacuum.

A color change to a more greenish color was visible after storing the compound in a vanadium cuvette for one year. Powder X-ray diffraction hints to the presence of a tiny amount of UCl_4 . We attribute this to the decomposition of the compound due to its slight HCN vapor pressure even at room temperature. In closed vessels, HCN would be continuously removed from the gas phase due to its polymerization.

Investigation of the magnetic properties of the compound with a physical property measurement system shows an almost temperature independent susceptibility in the range from 1.8 K to 80 K. Above this range it changes to a Curie-like paramagnetic behavior. Fig. 3 shows the molar susceptibility as well as the effective magnetic moment in number of Bohr magnetons per formula unit. The value at 300 K is 3.0 BM f.u.⁻¹.

Fig. 4 shows the data of the temperature dependent scan in different representations as well as the corresponding Curie-Weiss-fitting curves. The fitting results should be regarded as a rough approximation. The Curie-Weiss fits were performed in a range from 200 to 300 K as we assume that the magnetic properties agree better with a Curie-like behavior in this temperature range.

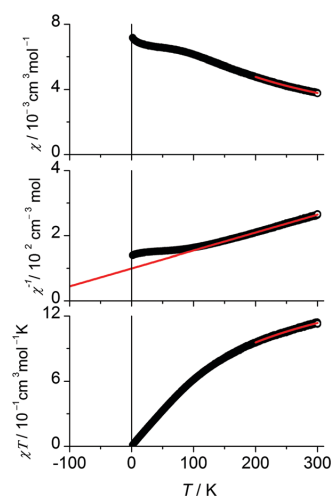


Fig. 4 Temperature dependent scan at 0.1 T and fitting (red).

The resulting values are 3.82 BM f.u.⁻¹ for the effective magnetic moment (n_{eff}), and –181 K for the Weiss constant. The Weiss constant does not indicate an antiferromagnetic interaction between the uranium(IV) ions. It can be interpreted as a parameter that compensates for the overestimated n_{eff} value.

The temperature-independent part as well as the deviation of the susceptibility from the Curie-law gives reason to a more complex view. For several uranium(IV) compounds similar magnetic properties were reported.^{36–38} An admixture of excited states to the $^3\text{H}_4$ ground-state depends naturally on the influence of the ligands due to the orbital overlap.^{47,48} These phenomena seem to be responsible for the observed behavior of the compound.

In conclusion, $[\text{UCl}_4(\text{HCN})_4]$, which is only the second example of a hydrogen cyanide complex of a uranium compound, has been synthesized and structurally characterized by a combination of powder neutron and X-ray diffraction, as well as IR spectroscopic, magnetic and thermal analyses. The paramagnetic compound crystallizes in the tetragonal space group $I4_1$. It loses HCN upon heating to 100 °C or in a vacuum at room temperature, whereby UCl_4 is recovered. Such compounds may be useful for the chemical vapor deposition of nitride films and potentially for the formation of uranium nitrides. Investigations are ongoing.

We thank Dr M. Fichtl for TG-MS measurements and our Master's student J. Preinl for synthetic assistance. F. K. and S. R. thank M. Karppinen and O. Mustonen for additional SQUID measurements. F. K. thanks the DFG for a Heisenberg-professorship. We thank Prof. H. Kohlmann, Universität Leipzig, for helpful discussions. We thank Dr Petříček for the quick removal of bugs from the Jana2006 software.

Conflicts of interest

None to declare.

Notes and references

- 1 B. Kanellakopulos, E. Dornberger and H. Billich, *J. Organomet. Chem.*, 1974, **76**, C42.
- 2 K. W. Bagnall and J. L. Baptista, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, **32**, 2283.
- 3 J.-C. Berthet, P. Thuéry and M. Ephritikhine, *Chem. Commun.*, 2007, 606.
- 4 J. Maynadié, J.-C. Berthet, P. Thuéry and M. Ephritikhine, *Organometallics*, 2007, **26**, 2623.
- 5 W. J. Evans, T. J. Mueller and J. W. Ziller, *Chem. – Eur. J.*, 2010, **16**, 964.
- 6 A. Hervé, Y. Bouzidi, J.-C. Berthet, L. Belkhiri, P. Thuéry, A. Boucekkine and M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 6995.
- 7 A. Hervé, Y. Bouzidi, J.-C. Berthet, L. Belkhiri, P. Thuéry, A. Boucekkine and M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 2474.
- 8 J.-C. Berthet, P. Thuéry and M. Ephritikhine, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 7727.
- 9 F. Wöhler, *Ann. Chem. Pharm.*, 1850, **73**, 226.
- 10 G. Constant, J. C. Daran and Y. Jeannin, *Acta Crystallogr.*, 1971, **B27**, 2388.
- 11 B. Corain, *Coord. Chem. Rev.*, 1982, **47**, 165.
- 12 A. A. A. Emara and G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 1323.
- 13 R. Fricke and O. Rode, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1926, **152**, 347.
- 14 I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, T. S. Cameron, J. Valkonen, P. Rademacher and K. Kowski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, **0**, 537.
- 15 W. A. Burns and K. R. Leopold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 11622.
- 16 K. Kawai and I. Kanesaka, *Spectrochim. Acta, Part A*, 1969, **25**, 1265.
- 17 I. Kanesaka, Y. Hase and K. Kawai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1972, **45**, 1595.
- 18 G. Constant, J. C. Daran and Y. Jeannin, *J. Solid State Chem.*, 1970, **2**, 421.
- 19 G. Constant, J.-C. Daran, Y. Jeannin and B. Saperas, *C. R. Acad. Sci., Paris*, 1969, **269**, 975.
- 20 G. Brauer and H. Walz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1963, **319**, 236.
- 21 W. J. Dulmage and W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.*, 1951, **4**, 330.
- 22 C. Chavant, G. Constant, Y. Jeannin and R. Morancho, *Acta Crystallogr.*, 1975, **B31**, 1823.
- 23 G. Constant, J.-C. Daran, Y. Jeannin and R. Morancho, *J. Coord. Chem.*, 1973, **2**, 303.
- 24 B. Grütner, in *Inorganic Chemistry in Liquid Hydrogen Cyanide and Liquid Hydrogen Fluoride*, ed. G. Jander, H. Spandau and C. C. Addison, Akademie-Verlag, Berlin, 1971, vol. 2, part 1, pp. 3–118.
- 25 *Gmelin-Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete*, ed. D. Koschel, L. Gmelin, R. J. Meyer, E. H. E. Pietsch and E. Fluck, Deutsche Chemische Gesellschaft, Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen, Verlag Chemie, Berlin, 1971.
- 26 G. Jander and B. Grütner, *Chem. Ber.*, 1948, **81**, 107.
- 27 B. Scheibe, S. S. Rudel, M. R. Buchner, A. J. Karttunen and F. Kraus, *Chem. – Eur. J.*, 2017, **23**, 291.
- 28 F. A. Cotton, D. O. Marler and W. Schwotzer, *Acta Crystallogr.*, 1984, **C40**, 1186.
- 29 G. Van Den Bossche, J. Rebizant, M. R. Spirlet and J. Goffart, *Acta Crystallogr.*, 1986, **C42**, 1478.
- 30 R. E. Jilek, N. C. Tomson, R. L. Shook, B. L. Scott and J. M. Boncella, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 9818.
- 31 A. Zalkin, P. G. Edwards, D. Zhang and R. A. Andersen, *Acta Crystallogr.*, 1986, **C42**, 1480.
- 32 H. S. La Pierre, F. W. Heinemann and K. Meyer, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 3962.
- 33 J. W. Simmons, W. E. Anderson and W. Gordy, *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 77. Erratum: *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 1056.
- 34 R. E. Hoffman and D. F. Hornig, *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1163.
- 35 H. C. Allen, E. D. Tidwell and E. K. Plyler, *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 302.
- 36 E. J. Schelter, P. Yang, B. L. Scott, J. D. Thompson, R. L. Martin, P. J. Hay, D. E. Morris and J. L. Kiplinger, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 7477.
- 37 A. Bronova, T. Drofš, R. Glaum, H. Lueken, M. Speldrich and W. Urland, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 6848.
- 38 A. Bronova, T. Bredow, R. Glaum and W. Urland, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 6853.
- 39 <http://gestis-en.itrust.de/>, search Entry: “hydrogen cyanide”, 29.03.2017.
- 40 S. S. Rudel and F. Kraus, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2017, **46**, 5835.
- 41 K. H. Slotta, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B*, 1934, **67**, 1028.
- 42 V. Petricek, M. Dusek and L. Palatinus, *Jana 2006 – The crystallographic computing system*, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2017.
- 43 M. Hoelzel, A. Senyshyn, N. Juenke, H. Boysen, W. Schmahl and H. Fuess, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 2012, **667**, 32.
- 44 OPUS, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germany, 2012.
- 45 J.-C. Berthet, G. Siffredi, P. Thuéry and M. Ephritikhine, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 4017.
- 46 A. E. Enriquez, B. L. Scott and M. P. Neu, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 7403.
- 47 D. R. Kindra and W. J. Evans, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 8865.
- 48 S. T. Liddle, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 8604.

Electronic Supplementary Material (ESI) for ChemComm.
This journal is © The Royal Society of Chemistry 2018
Supporting information

[UCl₄(HCN)₄] – A hydrogen cyanide complex of uranium tetrachloride

S. S. Rudel^{a,b}, C. Pietzonka^{a,b}, M. Hoelzel^c, and F. Kraus^{a,b}

Experimental Procedures

Caution: Hydrogen cyanide is a highly toxic liquid with a boiling point of 26 °C. It can only be smelled by a fraction of people.³⁹ Use of electronic detector systems is recommended. Working in fume hoods and closed apparatuses is obligatory. HCN should be stabilized for storage by a suitable substance like P₄O₁₀ and handled in acid treated vessels to prevent polymerization.²⁵

All work was carried out in flame dried borosilicate glass under inert conditions in an atmosphere of dried and purified argon (5.0, Praxair) using *Schlenk* technique or a glovebox (MBraun). Glassware for the handling of HCN was pretreated with 1% H₂SO₄ for several hours to acidify the surface.²⁵ PTFE grease (Carl Roth) proved to be superior to Kel-F grease which was dissolved by HCN.

KCN (p.A. Merck KGaA) was used as supplied. UCl₄ was synthesized by the reaction of UO₂ with AlCl₃ and purified by chemical vapour transport.⁴⁰

Synthesis of HCN: A solution of 83 g KCN (1.27 mol, 1 eq.) in 200 ml H₂O was slowly (1h) dropped into a solution of 136 ml H₂SO₄ (96 %, 74.1 g, 0.73 mmol, 3.4 eq.) in 100 ml H₂O to which 2.5 g FeSO₄·7H₂O (9 mmol) were added.⁴¹ The evolving gas was expelled by careful heating with an oil bath. The starting temperature of the bath of 80 °C was slowly risen to 115 °C towards the end of the distillation (after 2 h). The gas passed over a 20 cm *Vigreux* column through a *Liebig* condenser into a trap at 50 °C that contained some boiling-chips. A U-tube filled with CaCl₂ granules was connected to this trap and was also kept at 50 °C. Finally, the gas was condensed in a *Liebig* condenser cooled to -10 °C (cryostat) and collected as a colourless solid in a J-Young valve round bottom flask, which was cooled with a NaCl/ice cooling bath. The flask was filled with approximately 2 g of *Sicapent* (Merck). Exhaust gasses were led through a CaCl₂ filled column and two gas washing bottles, the last one filled with 115 ml of 50 % KOH solution. A mercury pressure-relief valve connected to the first *Liebig* condenser prevented pressure build up in case of clogging. For further purification, the raw HCN (27.5 g, 40 ml, 1.0 mol, 80 % yield) was refluxed over *Sicapent* for 2 hours and sublimed onto fresh *Sicapent* for storage. The yield was 25.0 g (36 ml, 0.93 mol, 73 % of theory based on KCN).

Synthesis of [UCl₄(HCN)₄]: With the help of a dry ice cooling bath, 4.0 g of HCN (148.0 mmol, 5.8 ml, 1.04 eq.) were sublimed onto 3.5 g of finely ground UCl₄ (35.5 mmol, 1 eq.). Upon melting of the HCN, the grass green UCl₄ immediately started to expand in volume and changed its colour to a light turquoise green. After one night, the reaction was complete and almost no liquid was left in the reaction vessel. After six days at 2 °C the excess HCN was removed by sublimation with the help of a dry ice isopropanol bath, while the product was cooled with ice. Last residues of free HCN were expelled with a slight stream of argon. Evacuation of the vessel must be avoided. The yield is quantitative. A longer storage under liquid HCN led to slow formation of brown polymers of HCN.

Powder X-ray diffraction:

Powder X-ray diffraction was conducted at room temperature with a STOE Stadi MP powder diffractometer using Cu-K_{α1} radiation, a Ge monochromator and a Mythen1K detector. The sample was ground in the reaction vessel with a flame-dried glass pestle and filled into a 0.3 mm capillary attached to a side joint of the reaction vessel.

Le Bail fitting was carried out with JANA 2006.⁴²

Powder neutron diffraction:

Powder neutron diffraction patterns were recorded in an indium-sealed vanadium cuvette of 10 mm diameter at 300 and 50 K by using the SPODI neutron powder diffractometer (λ = 1.54830 Å) at the research reactor FRM II.⁴³ The cuvette was filled to approximately 75 % filling level with 4 g of [UCl₄(HCN)₄] using *Schlenk* technique.

Le Bail fitting and structure refinement was carried out with JANA 2006.⁴² The 2θ interval from 0 to 7.54° was excluded from the refinement. Refinement was carried out on F² and converged at R(all) = 3.94, wR2 = 4.12 (GoF = 1.81, Rp = 3.14, wRp = 3.55). The background was refined using a manual background. The Pseudo-Voigt function (GU, GV, LX) was used to model the reflection profiles, the lattice parameters a and c were refined. All atoms were refined isotropically, an anisotropic refinement was unfortunately not possible.

Thermal analysis:

Thermal gravimetric analysis was carried out by using a Netzsch STA 409C instrument equipped with a TASC 414/3 signal amplifier and a Pfeiffer Omnistar GSD 301 O mass selective analyser. [UCl₄(HCN)₄] was heated to 500 °C at a rate of 10 K min⁻¹ in a corundum crucible.

7.4 $[\text{UCl}_4(\text{HCN})_4]$ – a hydrogen cyanide complex of uranium tetrachloride

Additionally, 526.6 mg of $[\text{UCl}_4(\text{HCN})_4]$ were placed in a glass vial inside a *Schlenk* tube and evacuated to a constant pressure of $1 \cdot 10^{-3}$ mbar for five days. 413.4 mg of phase pure UCl_4 , as evidenced by powder X-ray diffraction, were recovered, representing a mass loss of 21.5% (calc.: 22.2%)

IR- and Raman-spectroscopy:

IR-spectra were recorded with a Bruker alpha FT-IR-spectrometer using a Germanium ATR unit with a resolution of 4 cm^{-1} inside a glovebox. Spectra were processed with the OPUS software package.⁴⁴ Raman spectra were recorded with a HORIBA Jobin Yvon's LabRAM 800HR spectrometer, using the 632.832 nm excitation line of a He/Ne laser. A sample of $[\text{UCl}_4(\text{HCN})_4]$ was sealed inside a 0.3 mm borosilicate glass capillary, which was flame dried before use. The sample decomposed in the laser beam and no spectrum could

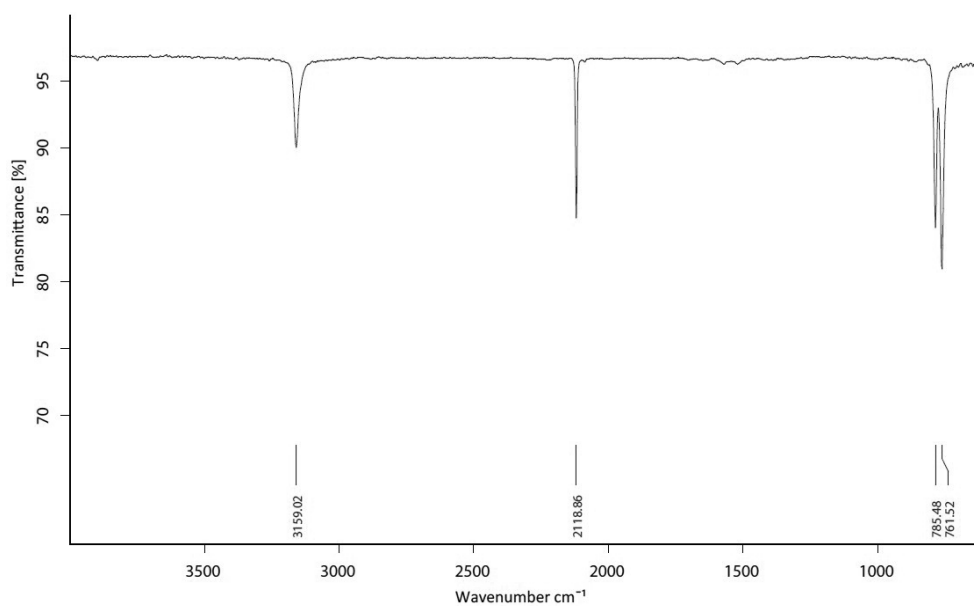


Figure S1. Diamond ATR FTIR spectrum of $[\text{UCl}_4(\text{HCN})_4]$ under argon.

be recorded. Several attenuations also did not lead to success.

Magnetic properties

DC-magnetic data of $\text{UCl}_4(\text{HCN})_4$ were collected with the aid of the VMS option of a physical property measurement system (LOT/QD Darmstadt). Temperature dependent magnetic data were recorded. A temperature dependent scan from 1.8 K to 300 K was taken with an applied magnetic field of 0.1 T. The collected data were corrected with respect to the diamagnetic moment of the sample holder, as well as to the diamagnetic contribution ($\chi_{\text{dia}} = -1.285 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) of the sample derived from Pascal constants. The result is the net paramagnetic data.

7.5 A 1D Coordination Polymer of UF₅ with HCN as a Ligand

Benjamin Scheibe,^[a] **Stefan S. Rudel**,^[a] Magnus R. Buchner,^[a] Antti J. Karttunen,^[b] and Florian Kraus*^[a]

[a] Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße 4, 35032 Marburg (Germany)

[b] Department of Chemistry, Aalto University,
00076 Aalto (Finland)

Chem. - Eur. J. **2017**, *23*, 291–295.

DOI: 10.1002/chem.201605293

Reproduced with permission of John Wiley and Sons; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

HCN Compound

A 1D Coordination Polymer of UF₅ with HCN as a Ligand**

 Benjamin Scheibe,^[a] Stefan S. Rudel,^[a] Magnus R. Buchner,^[a] Antti J. Karttunen,^[b] and Florian Kraus*^[a]

Dedicated to Professor Karl O. Christe on the occasion of his 80th birthday

Abstract: β -Uranium(V) fluoride was reacted with liquid anhydrous hydrogen cyanide to obtain a 1D coordination polymer with the composition ${}_{\infty}[\text{UF}_5(\text{HCN})_2]$, ${}_{\infty}[\text{UF}_{4/1}\text{F}_{2/2}(\text{HCN})_{2/1}]$, revealed by single-crystal X-ray structure determination. The reaction system was furthermore studied by means of vibrational and NMR spectroscopy, as well as by quantum chemical calculations. The compound presents the first described polymeric HCN Lewis adduct and the first HCN adduct of a uranium fluoride.

Though f-element coordination chemistry with a cyanide ion (CN⁻) as a ligand is quite well established, there is a noteworthy lack of compounds with its conjugated acid, namely hydrogen cyanide (HCN), as a ligand.^[1] This may be attributed to the more difficult handling of HCN in comparison to cyanide salts and its quite high toxicity for human beings.^[2,3] Nonetheless, Wöhler probably described the first Lewis adduct of a transition metal halide with HCN, [TiCl₄(HCN)₂], which was revealed by chemical analysis in 1850.^[4,5]

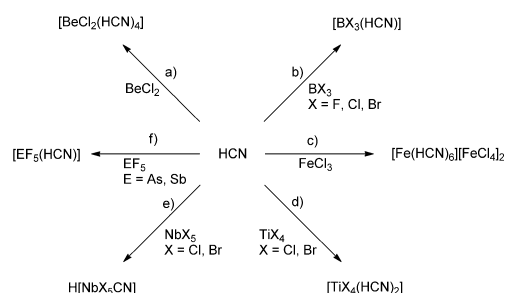
Only a few more HCN Lewis adducts have been described to date, mainly of transition metal and main group element compounds. Most of them are halides, as discussed in a review by Corain in 1982.^[6] Furthermore, HCN can act as a ligand towards the XeF⁺ cation, as observed in [Xe(NCH)F][AsF₆].^[7] A selection of compounds known from the literature is shown in Scheme 1. These can be categorized into room-temperature stable and unstable towards the loss of HCN, which indicates the strength of interaction. For example, the beryllium chloride adduct, [BeCl₂(HCN)₄], easily loses HCN upon warming, whilst pnicto-gen fluoride HCN adducts, [EF₅(HCN)] (E = As, Sb) are thermally quite stable solids, which degrade at temperatures of 85 °C or higher.^[8,9]

[a] B. Scheibe, S. S. Rudel, Dr. M. R. Buchner, Prof. Dr. F. Kraus
 Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
 Hans-Meerwein-Straße 4, 35032 Marburg (Germany)
 E-mail: florian.kraus@chemie.uni-marburg.de
 Homepage: <https://www.uni-marburg.de/fb15/ag-kraus>

[b] Prof. Dr. A. J. Karttunen
 Department of Chemistry, Aalto University, 00076 Aalto (Finland)

[**] 1D coordination polymer composition = ${}_{\infty}[\text{UF}_5(\text{HCN})_2]$

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201605293>.

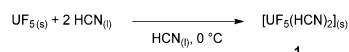


Scheme 1. Selection of known transition metal and main group halide Lewis adducts with HCN as a ligand: a) beryllium chloride HCN adduct,^[8] b) boron halide HCN adducts,^[10–12] c) hexaformonitrioloiron(II) bis-tetrachloridoferate(III),^[13] d) titanium(IV) halide HCN adducts,^[14] e) niobium(V) halide cyanide acids,^[15] f) pnicto-gen(V) fluoride HCN adducts.^[9]

Regarding the reactivity of HCN towards uranium halides, little is known: reported attempts of chemical conversion, namely UCl₄ by Bagnall and co-workers and UF₆ by Klapötke and co-workers, only resulted in the formation of an adduct in the first case, which was not further characterized.^[16,17] In the latter case, it was assumed that the formation of a heptacoordinated uranium(VI) species does not occur due to kinetic reasons.

The reported solubility of β -UF₅ in acetonitrile and benzonitrile, as well as in other organic solvents, drew our interest to the β -UF₅/HCN system.^[18] The action of liquid anhydrous HCN (aHCN) onto pale green β -UF₅ immediately leads to a color change of the solid to olive green (see the Supporting Information for photographs). After only a few minutes of reaction time at 0 °C, the liquid phase turns turquoise and, after a few hours, turquoise needle-shaped crystals are separated. The crystallized compound was identified as [UF₅(HCN)₂] (1) by means of SCXRD. Scheme 2 shows the reaction equation.

Compound 1 crystallizes in the orthorhombic crystal system in space group type *Pca*2₁ (No. 29) with Z = 4 (see the Experimental Section for further crystallographic details). A section of



Scheme 2. Formation of coordination compound 1 from β -UF₅ in liquid HCN.

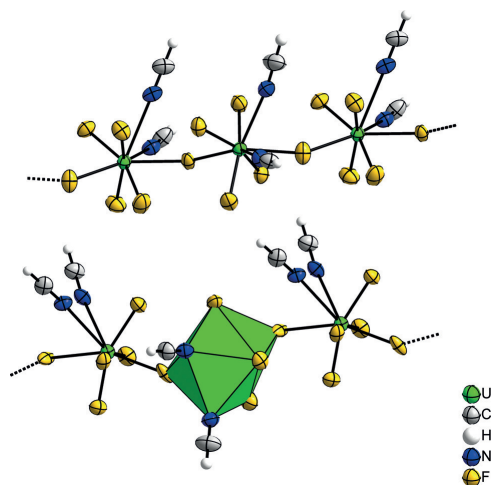


Figure 1. Section of the crystal structure of compound **1**. Infinite chains are truncated (dots) and an example coordination polyhedron around a uranium atom is shown. Displacement ellipsoids are shown at the 70% probability level at 100 K, hydrogen atoms are depicted isotropic with arbitrary radii.

the crystal structure is shown in Figure 1. Each uranium atom is coordinated by five fluorine atoms, of which two are μ_2 -bridging, and two adjacent HCN molecules, forming a coordination polyhedron shaped like a trigonal-dodecahedron. The compound can thus be regarded as a one-dimensional coordination polymer described with the Niggli representation ${}^1_{\infty}[UF_{4/1}F_{2/2}(HCN)_{2/1}]$.^[19]

The U–F (2.014(5)–2.071(6) Å) and U–F $_{\mu}$ (2.227(6)–2.330(5) Å) atomic distances of compound **1** in the crystal structure are comparable to those of both known pure uranium(V) fluorides, showing only minor increases of the atomic distances due to the coordination of HCN molecules (α -UF $_5$, ${}^1_{\infty}[UF_{4/1}F_{2/2}]$, $T = n.a.$, distances in [Å]: U–F 2.020(5), U–F $_{\mu}$ 2.236(1); β -UF $_5$, ${}^1_{\infty}[UF_{2/1}F_{6/2}]$, $T = RT$, distances in [Å]: U–F 1.96(2), U–F $_{\mu}$ 2.27(2)).^[20,21] The C–F interchain atomic distances (2.963(2)–3.212(2) Å) are in the range of possible, albeit weak, hydrogen bonding, with resulting \angle CHF angles in the range of 110.1–156.3°. This may promote the adjacent coordination mode of the HCN ligands and strengthen the interchain bonding interaction. The U–N atomic distances (2.643(8)–2.735(8) Å) and \angle CNU angles (168.1(9)–178.4(8)°) of compound **1** are different due to space group symmetry, and this different bonding of HCN ligands is further supported by the Raman and IR spectra. There, two bands for C–N stretching modes are present (see Figure 2 and 3). If one compares the C–N atomic distances (1.113(1)–1.145(1) Å) of compound **1** with other HCN Lewis adducts like VCl $_4$ ·2HCN (1.13(1) Å, $T = n.a.$), [TiCl $_4$ (HCN) $_2$] (1.11(1) Å, $T = n.a.$), or H[NbCl $_5$ CN] (1.090(4) Å, $T = n.a.$), a significant difference can only be seen for the latter one.^[5,22,23] This can be attributed to the quite strong interaction in the niobium compound, leading to a rise in the acidity and thus the formation of the [NbCl $_5$ CN] $^-$ anion.^[15] The comparison with the C–N atomic dis-

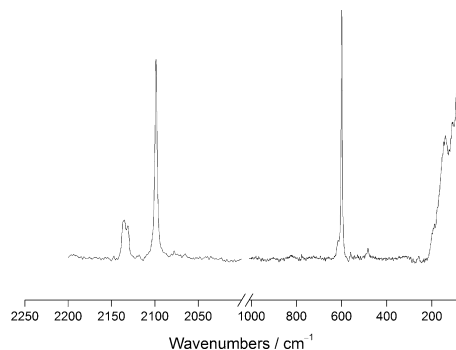


Figure 2. Room temperature Raman spectrum of turquoise crystals of compound **1** under liquid HCN. The band at 2094 cm^{-1} is assigned to $\nu(C-N)$ of liquid HCN by comparison with the literature.^[29]

tance in the gas phase (1.157 Å) also points to a rather weak interaction of HCN with UF $_5$.^[24]

To verify the coordination of the HCN molecules through the N atoms, which in this case could not be unambiguously shown by the X-ray structure determination, Raman and ATR-IR spectra of compound **1** were collected. The Raman spectrum of turquoise crystals of compound **1** shows three distinct bands at 2135, 2131, and 599 cm^{-1} beneath the lattice modes, which can be attributed to C–N and U–F stretching modes (Table 1 and Figure 2).^[25,26] The first two bands are shifted hyp-

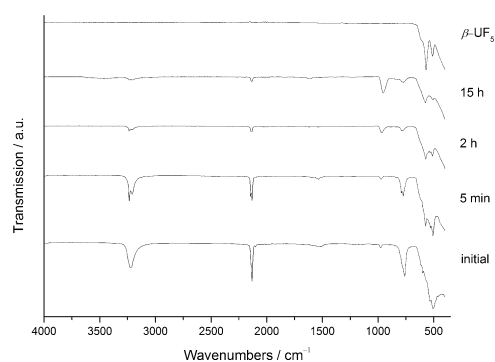
Table 1. Raman spectroscopic data of α - and β -UF $_5$ in comparison to compound **1**. All values are given in cm^{-1} .

Species	$\nu(C-N)$	$\nu(U-F)$	Ref.
α -UF $_5$	–	628	[26]
β -UF $_5$	–	614	[26]
1	2135, 2131 2190	599 589	(exptl) (theory)

sochromically in comparison to the mode of liquid HCN and the latter U–F mode is shifted bathochromically with regard to α - and β -UF $_5$. The initial ATR-IR spectrum, derived from time-dependent measurements (recorded in a glovebox under an Ar atmosphere) of a powdered sample of compound **1**, shows characteristic bands of HCN at 3222, 2137, and 781 cm^{-1} , respectively (Table 2 and Figure 3). We considered the possibility that HNC forms and coordinates through the carbon atom. However, the bands of a HNC molecule in an Ar matrix appear at 3620, 2029, and 477 cm^{-1} . Also, there is an enthalpy difference of approximately 62 $kJ mol^{-1}$ to the HCN molecule, thus making the formation and coordination of HNC molecules very unlikely.^[27,28] We also calculated the Raman and IR spectra using quantum chemical methods (DFT-PBE0), and the calculated peak positions listed in Table 1 are in very good agreement with the experimental data (full spectral figures and assign-

Table 2. IR spectroscopic data of HCN, α -, and β -UF₅ in comparison to compound **1** (initial measurement). All values are given in [cm⁻¹].

Species	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-N})$	$\delta(\text{H-C-N})$	$\nu(\text{U-F})$	Ref.
HCN _{liq}	3215	2096	794	–	[29]
α -UF ₅	–	–	–	580	[26]
β -UF ₅	–	–	–	573	[26]
1	3222	2137	781	511	(exptl)
	3210	2190	790	530	(theory)


Figure 3. Time dependent room temperature ATR-IR spectra of compound **1** measured under Ar atmosphere. For comparison, the ATR-IR spectrum of β -UF₅ is also shown (top).

ment are available in the Supporting Information). The computationally calculated spectra also make it possible to distinguish between U–F (non-bridging) and U–F _{μ} (bridging F) stretching vibrations. The latter occur at about 70–100 cm⁻¹ lower energy in comparison to the former, thus lying in the far-IR range, which was not measured. This is in line with the results from a population analysis, which suggests that the U–F _{μ} (bridging) bonds are slightly more ionic in comparison to the non-bridging U–F bonds.

The applicability of NMR spectroscopy for the analysis of uranium(V) is limited owing to its paramagnetism. Therefore, the chemical shift is unpredictable and the signals are broadened, sometimes to an extent that they are not observable.^[30,31] To the best of our knowledge, there is currently only one solution NMR spectroscopic investigation on UF₅ and its derivatives in acidic media (anhydrous HF) and only one solid state NMR spectroscopic characterization of α -UF₅.^[32,33] The number of NMR spectroscopic studies with aHCN as solvent is very small and focus mainly on the physicochemical properties.^[34,35]

To gain insight into the solution state of β -UF₅, we recorded ¹H and ¹⁹F NMR spectra of solutions in aHCN. The solvent signal (aHCN solutions of UF₅) is observed at 6.63 ppm with a line width of 8.4 Hz in the ¹H NMR spectrum. In comparison, the signal of neat HCN is observed at 5.95 ppm with a line width of 9.0 Hz. This distinctive paramagnetic downfield shift of 0.68 ppm is evidence for the interaction of UF₅ with HCN as

well as for the rapid exchange of free and coordinated HCN molecules in the NMR timescale. The fast exchange is further supported by the narrow linewidth and the lack of further signals in the ¹H NMR spectrum (–30 to 20 ppm).

However, no signals could be observed by ¹⁹F NMR spectroscopy in a range of –345 to 595 ppm. This might be caused by the direct interaction of the ¹⁹F nuclei with the paramagnetic uranium(V) atoms, which can cause extreme line broadening. Additionally, the fluorine nuclei are probably chemically inequivalent due to a coordination polyhedron, which we assume to be related to or derived from the one in the crystal structure. We estimate that five fluorine nuclei and an unknown number of HCN molecules are coordinated. This leads to smaller signals, because several individual signals are present rather than one mutual signal, and to even further broadening if site exchange occurs. Due to the induced polymerization of HCN at ambient temperature, no larger spectroscopic windows could be explored, whereas the high melting point of –13 °C HCN paired with the relatively low solubility of β -UF₅ excluded variable-temperature NMR experiments.

In summary, we investigated the β -UF₅/HCN system and found that a coordination polymer, $[\text{UF}_5(\text{HCN})_2]_n$, is formed, which was an unknown structural feature for HCN Lewis adducts. The interaction of HCN is only weak, thus the compound easily gives off HCN in vacuo and under an Ar atmosphere. The calculated IR and Raman spectra show a good agreement with experimental data and allow a full assignment of bands. Further studies regarding aHCN as a solvent for uranium compounds are underway.

Experimental Section

Caution! The toxicity of hydrogen cyanide or its solutions should not be underestimated.^[2,3] Working under a well-ventilated fume hood is mandatory; a HCN-detector and butyl rubber gloves are recommended. Furthermore, as yet we cannot recommend the advice of Gattermann to smoke cigars while working with HCN. We could not recognize beyond doubt the described “special” taste while smoking near an open bottle full of KCN, but further studies are underway.^[36]

General: All operations with UF₆ were performed either in stainless steel (316 L) or in Monel metal Schlenk lines, which were passivated with 100% fluorine at various pressures before use. Preparations were carried out in an atmosphere of dry and purified argon (5.0, Praxair). UF₆ was prepared by reacting UF₄ and F₂ and was used after sublimation. β -UF₅ was prepared by photoreduction of UF₆ with CO in a fused quartz apparatus, according to a literature procedure.^[37] Anhydrous HCN was prepared from KCN and H₂SO₄ and purified by several distillation steps and finally stored over Si-capent (Merck).^[38]

Synthesis of 1: β -UF₅ was placed in a Schlenk tube and cooled with liquid nitrogen. An excess of aHCN was added by vacuum distillation. The mixture was warmed to 0 °C with an ice bath. After a short time the solid turned light green to turquoise and, after a few hours, turquoise crystals of compound **1** were formed, which were suitable for SCXRD. After storage for several days at 0 °C, a brown amorphous product also formed, which is considered to be a polymerization product of HCN.^[39] Photographs of the reaction mixture can be found in the Supporting Information.

Single-crystal X-ray diffraction: X-ray structure analysis of a single crystal of compound **1** was carried out with a D8 Quest diffractometer (Bruker) with monochromated molybdenum radiation (MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å) and a PHOTON 100 CMOS detector. Evaluation and integration of the diffraction data was carried out by using the Bruker APEX2 software, and an empirical absorption correction was applied (multiscan).^[40] The structure was solved by using direct methods (SHELXT) in the space group type *Pca*2₁ (29), and refined against *F*² (SHELXL) as an inversion twin.^[41,42] All atoms were located by difference Fourier synthesis and refined anisotropically, hydrogen atoms were located and refined using a riding model. Representations of the crystal structure were created by using the Diamond software.^[41] Crystallographic data: C₂F₅H₂N₂U (**1**, *M* = 387.07 g mol⁻¹), crystal size 0.21 × 0.39 × 0.51 mm³, orthorhombic, *Pca*2₁ (No. 29); *a* = 23.047(1), *b* = 8.521(1), *c* = 14.369(1) Å; *V* = 2821.7(3) Å³, *Z* = 4, $\rho_{\text{calcd}} = 3.645$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 23.03$ mm⁻¹, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, *T* = 100 K, $\theta_{\text{max}} = 30.60^\circ$; Data, parameter, restraints: 8631, 371, 1; *R*_{int}: 0.050; *R*(*F*) (*I* ≥ 2σ(*I*), all data): 0.034, 0.034; *wR*(*F*²) (*I* ≥ 2σ(*I*), all data): 0.087, 0.087; $\Delta\rho_{\text{max/min}} = 5.58/-1.88$ e Å⁻³, BASF = 0.21(1).

CCDC 1511349 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data are available free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre.

Computational details: The calculations were carried out with the CRYSTAL14 program package, using the PBE0 hybrid density functional method.^[44,45] Full computational details are given in the Supporting Information.

IR and Raman spectroscopy: The IR spectra were measured on an alpha FTIR spectrometer (Bruker) by using a diamond ATR unit under an Ar atmosphere in a glovebox. The spectra were processed with the OPUS software package.^[46] The Raman spectrum was collected by using a Labram HR800 (JobinYvon) instrument equipped with a 25 mW He/Ne laser tube ($\lambda = 632.817$ nm). The sample of compound **1** was prepared in a flame-sealed glass capillary under Ar shortly before the measurement. Turquoise crystals were measured, and the collected data were handled with the LabSpec software.^[47]

NMR spectroscopy: ¹H and ¹⁹F NMR spectra were recorded on an Avance III HD 300 NMR spectrometer (Bruker). ¹H NMR spectroscopy (300.25 MHz) used SiMe₄ and ¹⁹F NMR spectroscopy (282.62 MHz) used neat CFC₃ as an external reference. Samples were prepared by condensing aHCN onto β-UF₅ at -78 °C in J-Young NMR tubes. Chemical shifts are given for 300 K at 1.04 bar hydrogen cyanide vapor pressure.^[48]

Acknowledgements

We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for generous funding; Prof. Dr. Willner, Wuppertal, for the donation of UF₆; Solvay for the donation of fluorine; Dr. Harms, Marburg, for X-ray measurement time; and Dr. Kuzu, Marburg, for Raman measurement time. F.K. thanks the DFG for a Heisenberg professorship. A.J.K. thanks the Academy of Finland (grant 294799), CSC, the Finnish IT Center for Science, for computational resources and Dr. Lorenzo Maschio, Turin, for helping with the computational Raman spectrum.

Keywords: coordination polymer · cyanides · fluorides · uranium · X-ray diffraction

- [1] J.-C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 7727–7742.
- [2] <http://gestis-en.itrust.de/>, search Entry: “hydrogen cyanide”, 23.10.2016.
- [3] <http://gestis-en.itrust.de/>, search Entry: “hydrogen cyanide, aqueous solution”, 23.10.2016.
- [4] F. Wöhler, *Ann. Chem. Pharm.* **1850**, 73, 226–228.
- [5] G. Constant, J. C. Daran, Y. Jeannin, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1971**, 27, 2388–2392.
- [6] B. Corain, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 47, 165–200.
- [7] A. A. A. Emara, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1323–1332.
- [8] R. Fricke, O. Rode, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, 152, 347–356.
- [9] I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, T. S. Cameron, J. Valkonen, P. Rademacher, K. Kowski, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 537–543.
- [10] W. A. Burns, K. R. Leopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11622–11623.
- [11] K. Kawai, I. Kanesaka, *Spectrochim. Acta Part A* **1969**, 25, 1265–1273.
- [12] I. Kanesaka, Y. Hase, K. Kawai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, 45, 1595–1598.
- [13] G. Constant, J. C. Daran, Y. Jeannin, *J. Solid State Chem.* **1970**, 2, 421–429.
- [14] G. Constant, J.-C. Daran, Y. Jeannin, B. Saperas, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1969**, 269, 975–977.
- [15] G. Brauer, H. Walz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 319, 236–243.
- [16] K. W. Bagnall, J. L. Baptista, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 2283–2285.
- [17] I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 215, 5–7.
- [18] G. W. Halstead, P. G. Eller, M. P. Eastman, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2867–2872.
- [19] J. Lima-de-Faria, E. Hellner, F. Liebau, E. Makovicky, E. Parthé, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 1–11.
- [20] C. J. Howard, J. C. Taylor, A. B. Waugh, *J. Solid State Chem.* **1982**, 45, 396–398.
- [21] R. R. Ryan, R. A. Penneman, L. B. Asprey, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 3311–3313.
- [22] G. Constant, J.-C. Daran, Y. Jeannin, R. Morancho, *J. Coord. Chem.* **1973**, 2, 303–308.
- [23] C. Chavant, G. Constant, Y. Jeannin, R. Morancho, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, 31, 1823–1827.
- [24] J. W. Simmons, W. E. Anderson, W. Gordy, *Phys. Rev.* **1950**, 77, 77–79.
- [25] G. Herzberg, *J. Chem. Phys.* **1940**, 8, 847–848.
- [26] E. Jacob, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 400, 45–50.
- [27] D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 278–285.
- [28] C. F. Pau, W. J. Hehre, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 321–322.
- [29] M. Pezolet, R. Savoie, *Can. J. Spectrosc.* **1972**, 17, 39–44.
- [30] K. E. Schwarzans, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 975–982.
- [31] K. E. Schwarzans, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 946–953; *Angew. Chem.* **1970**, 82, 975–982.
- [32] B. Scheibe, S. Lippert, S. S. Rudel, M. R. Buchner, O. Burghaus, C. Pietzonka, M. Koch, A. J. Karttunen, F. Kraus, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 12145–12153.
- [33] S. P. Gabuda, V. K. Goncharuk, S. A. Polishchuk, V. N. Ikovskii, *J. Struct. Chem.* **1987**, 27, 894–898.
- [34] C. J. Jameson, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 152–162.
- [35] R. E. Wasylshen, *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 2077–2081.
- [36] L. Gattermann, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1907**, 357, 313–383.
- [37] G. W. Halstead, P. G. Eller, R. T. Paine, in *Inorg. Synth.* (Ed.: J. P. Fackler), Wiley, Hoboken, NJ, USA, **1982**, 162–167.
- [38] K. H. Slotta, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1934**, 67, 1028–1030.
- [39] *Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen* (Eds.: D. Koschel, L. Gmelin, R. J. Meyer, E. H. E. Pietsch, E. Fluck), Deutsche Chemische Gesellschaft, Gmelin-Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete, Verlag Chemie, Berlin, **1971**.
- [40] *APEX Suite of Crystallographic Software*, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, **2008**.
- [41] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2015**, 71, 3–8.
- [42] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, 71, 3–8.
- [43] K. Brandenburg, M. Berndt, *Diamond—Visual Crystal Structure Information System*, Crystal Impact GbR, Bonn, **1998**.
- [44] R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalieri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco, Y. Noël, M. Causà, M. Rérat, B. Kirtman, *Int. J. Quantum Chem.* **2014**, 114, 1287–1317.

[45] L. Maschio, B. Kirtman, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Chem. Phys.* **2013**, 139, 164101.

[46] *OPUS*, Bruker Optik GmbH, Ettlingen (Germany), **2009**.

[47] *Labspec Spectroscopy Suit Software*, HORIBA Scientific, **2000**.

[48] D. G. Edwards, *UCRL-7167(Rev.1)*, University of California–Lawrence Radiation Laboratory, **1964**.

Manuscript received: November 14, 2016

Accepted Article published: November 17, 2016

Final Article published: November 29, 2016

CHEMISTRY

A European Journal

Supporting Information

A 1D Coordination Polymer of UF_5 with HCN as a Ligand**

Benjamin Scheibe,^[a] Stefan S. Rudel,^[a] Magnus R. Buchner,^[a] Antti J. Karttunen,^[b] and Florian Kraus*^[a]

chem_201605293_sm_miscellaneous_information.pdf

Reaction apparatus for β -UF₅ preparation



Figure S1. Photoreduction of UF₆ with CO in a UV-reactor.



Figure S2. Fused quartz apparatus used for photoreduction.



Figure S3. Fluffy pale green β -UF₅.

Reaction of β -UF₅ with liquid hydrogen cyanide



Figure S4. β -UF₅ with solid HCN (top, white).

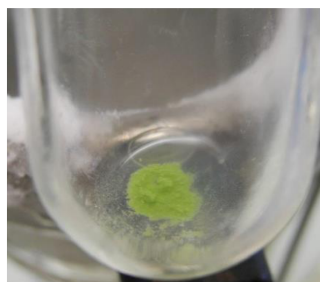


Figure S5. Initial contact of β -UF₅ with liquid HCN.



Figure S6. Dissolved blueish UF₅ species in HCN.

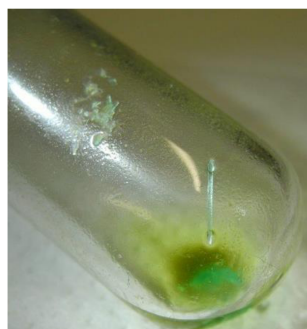


Figure S7. Large turquoise crystals of compound 1.

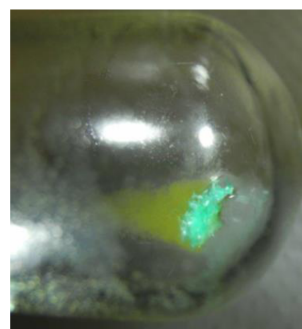


Figure S8. Accumulation of small needles of compound 1.

Crystallographic data of compound 1

Table S1. Selected crystallographic data for $[\text{UF}_5(\text{HCN})_2]$.

	$[\text{UF}_5(\text{HCN})_2]$ (1)
Empirical formula	C ₂ F ₅ H ₂ N ₂ U ₁
Color and appearance	light blue needle
Molecular mass / g·mol ⁻¹	387.07
Crystal system	orthorhombic
Space group (No.)	<i>Pca</i> 2 ₁ (No. 29)
<i>a</i> / Å	23.047(1)
<i>b</i> / Å	8.5206(5)
<i>c</i> / Å	14.3693(8)
<i>V</i> / Å ³	2821.7(3)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calcd.}}$ / g·cm ⁻³	3.645
λ / Å	0.71073 (Mo-K α)
<i>T</i> / K	100(2)
μ / mm ⁻¹	23.03 (Mo-K α)
θ_{max}	30.60
hkl_{max}	-32 ≤ <i>h</i> ≤ 33 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Size / mm ³	0.51 · 0.39 · 0.21
$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.050, 0.033
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, all data)	0.034, 0.034
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, all data)	0.087, 0.087
<i>S</i> (all data)	1.20
Data, parameter, restraints	8631, 371, 1
BASF	0.21(1)
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ / e·Å ⁻³	5.58, -1.88

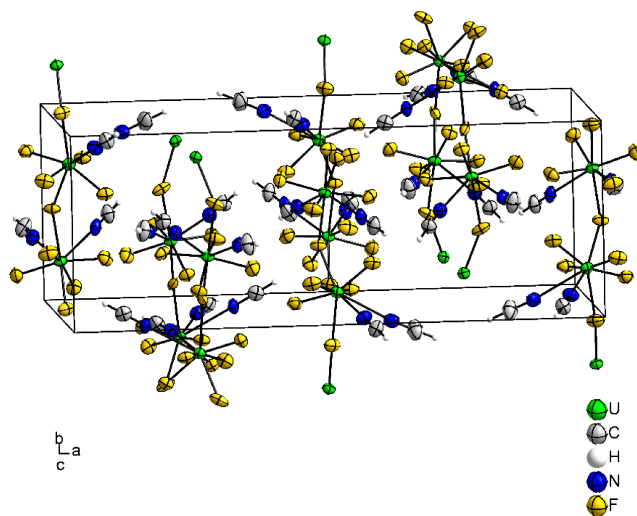


Figure S9. Section of the crystal structure of compound **1**. Displacement ellipsoids are shown at the 70% probability level at 100 K, hydrogen atoms are depicted isotropic with arbitrary radii.

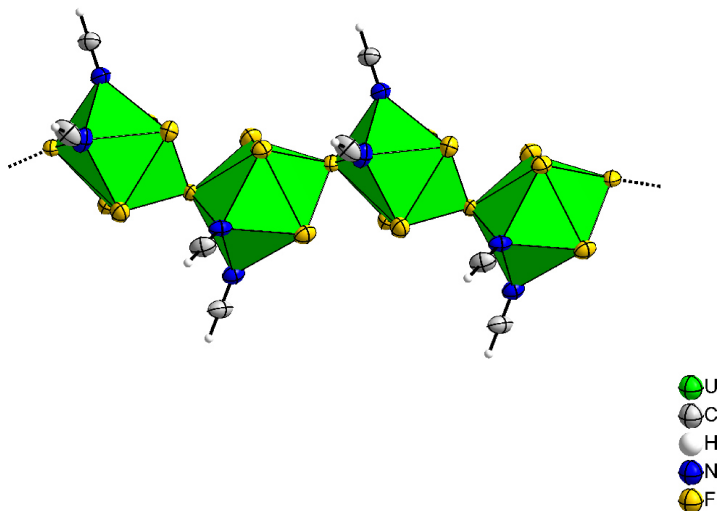


Figure S10. Section of the crystal structure of compound **1**. The infinite chain is shown truncated (dots) and the formed coordination polyhedra of the ligand sphere around the uranium atoms are shown. Displacement ellipsoids are shown at the 70% probability level at 100 K, hydrogen atoms are depicted isotropic with arbitrary radii.

IR spectroscopy

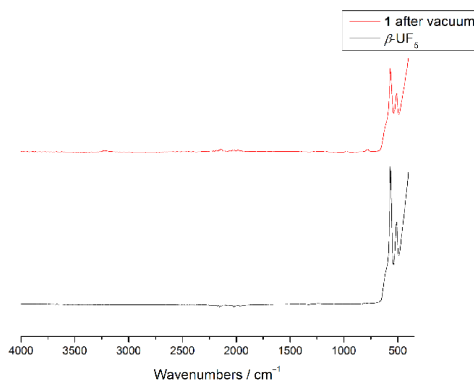


Figure S11. Room temperature IR spectra of powdered compound **1** after applying vacuum (top) and of β - UF_5 (bottom).

NMR spectroscopy

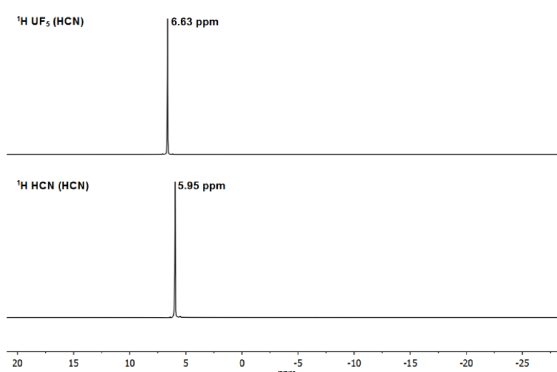


Figure S12. 1H NMR spectra of neat anhydrous HCN (bottom) and anhydrous HCN with β - UF_5 (top).

Supporting information for the quantum chemical solid-state calculations

Computational details

The structure, bonding, and the vibrational spectra of ${}^1_{\infty}[UF_5(HCN)_2]$ were investigated with the CRYSTAL14 program package, using the PBE0 hybrid density functional method.^[1-4] For uranium, a triple-zeta-valence level basis set was applied (TZVP), while for the lighter atoms a split-valence + polarization (SVP) level basis sets were applied. The basis sets for U, F, and N were taken from our previous study on $NOUF_6$, while the basis sets for C and H were taken from a study on ZnO .^[5,6] The reciprocal space was sampled using a 1x3x2 Monkhorst-Pack-type k -point grid. Because ${}^1_{\infty}[UF_5(HCN)_2]$ is magnetic (one unpaired f-electron per U atom), spin-unrestricted calculations were carried out. The magnetic ground state is described in the next section. For the evaluation of the Coulomb and exchange integrals (TOLINTEG), tight tolerance factors of 8, 8, 8, 8, and 16 were used. Both the atomic positions and lattice constants were fully optimized within the constraints imposed by the space group symmetry. Default optimization convergence thresholds and an extra large integration grid (XLGRID) for the density-functional part were applied in all calculations.

The harmonic vibrational frequencies were obtained by using the computational scheme implemented in CRYSTAL.^[7,8] The Raman intensities were obtained using the scheme implemented in CRYSTAL14.^[9,10] The predicted spectra are based on the harmonic approximation and the wavenumbers have been scaled by a

factor of 0.95 to account for the overestimation typical for *ab initio* harmonic frequencies.^[11] The Raman intensities have been calculated for a polycrystalline powder sample (total isotropic intensity in arbitrary units). The Raman final spectrum was obtained by using pseudo-Voigt peak profile (50:50 Lorentzian:Gaussian) and FWHM of 8 cm⁻¹. When simulating the Raman spectrum, the temperature and laser wavelength were set to values corresponding to the experimental setup ($T = 298.15$ K, $\lambda = 632.8$ nm). For the IR spectrum, Lorentzian lineshape and FWHM of 8 cm⁻¹ was used. The peak assignment was carried out by visual inspection of the normal modes (Jmol program package).^[12]

Magnetic ground state of ${}^1_{\infty}[\text{UF}_5(\text{HCN})_2]$

The unit cell of ${}^1_{\infty}[\text{UF}_5(\text{HCN})_2]$ contains 16 uranium atoms, each with one unpaired f-electron. The uranium atoms within the chains are bridged by an F atom and hence there may be an intrachain magnetic coupling between the U atoms. We investigated two spin configurations where the spins on the neighboring U atoms are 1) both α ("ferromagnetic"); 2) α and β ("antiferromagnetic"). The resulting $n(\alpha) - n(\beta)$ difference for the ferromagnetic and antiferromagnetic configurations is then 16 and 0, respectively. The ferromagnetic configuration turned out to be the magnetic ground state, while for the antiferromagnetic configuration it was not possible to obtain a fully converged SCF. The α -spin density of the ferromagnetic ground state, arising from the unpaired f-electrons of the uranium atoms, is illustrated in Figure S13. ${}^1_{\infty}[\text{UF}_5(\text{HCN})_2]$ is an insulator and the DFT-PBE0 band gap for the α -spin bands is 4.5 eV (the predicted band gap is overestimated in comparison to the true optical gap). Based on our calculations, there is no magnetic coupling between the neighboring chains in ${}^1_{\infty}[\text{UF}_5(\text{HCN})_2]$: using ferromagnetic intrachain spin configuration and antiferromagnetic interchain spin configuration is energetically identical to a fully ferromagnetic spin configuration. Finally, to shed light on the energetics of the interchain interactions, we calculated the energy of an isolated, one-dimensional chain. Without all the interchain interactions (e.g. F..H interactions), the isolated chain is about 100 kJ/mol higher in energy (per U atom) in comparison to the bulk ${}^1_{\infty}[\text{UF}_5(\text{HCN})_2]$.

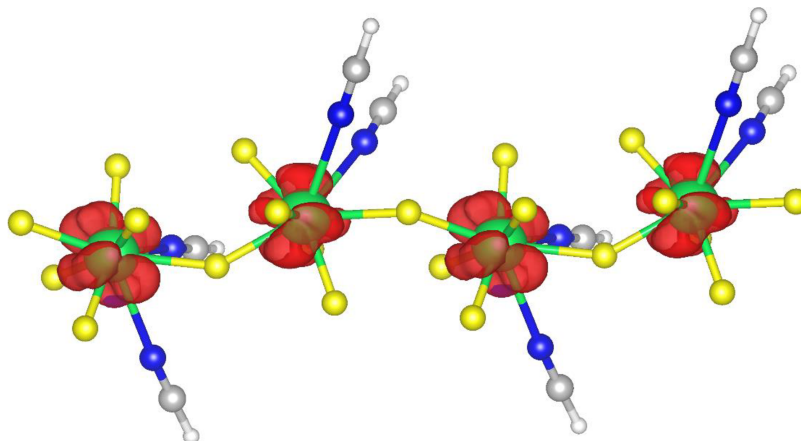


Figure S13. α -spin density of a single chain in ${}^1_{\infty}[\text{UF}_5(\text{HCN})_2]$ (red isosurface, isodensity value 0.002 a.u.). Green = U, yellow = F, blue = N, gray = C, white = H.

Optimized structural parameters of ${}^1_{\infty}[\text{UF}_5(\text{HCN})_2]$

The lattice parameters of the DFT-PBE0 optimized structure are $a = 22.61$ Å, $b = 8.44$ Å, and $c = 14.15$ Å. The optimized structure is in good agreement with the experimental X-Ray structure, the differences in the lattice parameters a , b , and c being -1.9% , -0.9% , and -1.5% (the DFT-PBE0 lattice parameters, obtained at 0 K, are smaller than the experimental lattice parameters obtained at 100 K). The theoretical distances between the U and bridging F atoms are 2.19–2.35 Å, the corresponding X-ray distances being 2.24–2.33 Å. The theoretical U-F-U angles between two U atoms and a bridging F atom vary between 141–144° while the experimental values are 142.5–146.5°. The U..N distances are 2.61–2.69 Å and 2.642–2.74 Å in the DFT-PBE0 and X-Ray structures, respectively.

Bonding in ${}^1[UF_5(HCN)_2]$

The atomic partial charges from a Mulliken population analysis are in line with the electronegativities of the constituent atoms (in e^- units): U = +2.2, F(bridging) = -0.5, F(non-bridging) = -0.4, N = -0.3, C = +0.2, H = +0.1. The Mulliken overlap populations between various atoms are as follows (in e^- units): U-F(bridging) = 0.07–0.10, U-F(non-bridging) = 0.13–0.15, U-N = 0.07, N-C = 0.87, C-H = 0.38–0.39. As can be expected, the overlap populations are clearly higher for the covalent N≡C and C-H bonds in comparison to the rather ionic U-F bonds. The U-F(bridging) bonds are slightly more ionic in comparison to the non-bridging U-F bonds. The non-covalent U-N contact also shows only a small overlap population.

Computational Raman and IR spectra of ${}^1[UF_5(HCN)_2]$

The computational Raman and IR spectra of ${}^1[UF_5(HCN)_2]$, together with the experimental spectra, are shown in Figures S14 and S15. The calculated spectra correspond well to the experimental spectra, enabling the full interpretation of the spectral data (Tables S2 and S3). The computational spectra make it possible to distinguish between the stretching vibrations of U-F(non-bridging) and U-F(bridging). The latter occur at about 70–100 cm^{-1} lower energy in comparison to the former, in accordance with the smaller overlap population of the U-F(bridging) bonds discussed in the previous section.

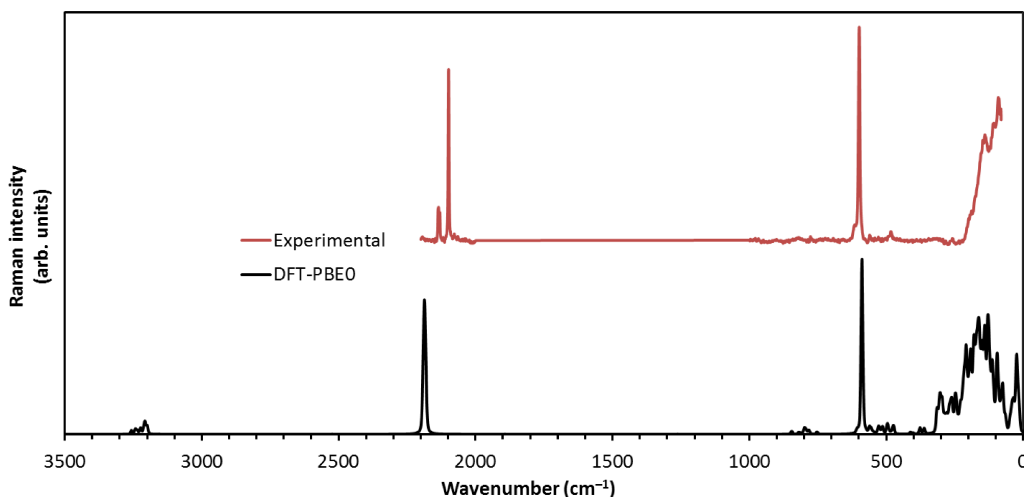


Figure S14. Experimental and computational Raman spectrum of ${}^1[UF_5(HCN)_2]$. The experimental band at 2094 cm^{-1} is $\nu(C\equiv N)$ of liquid HCN.

Table S2. Peak assignment for the theoretical Raman spectrum. For some ranges of peaks, the peak with the largest intensity or the approximate centerpoint of the range is also given in parentheses to facilitate comparisons with the experiment.

Raman peak (cm^{-1})	Assignment
3260–3200	C-H stretching
2190	C≡N stretching
850–750	C-H bending
610–480 (589)	U-F stretching (non-bridging F atoms)
410–360	U-F stretching (bridging F atoms)
360–	U-NCH bending, U-F bending, U-NCH and U-F scissoring, lattice vibrations

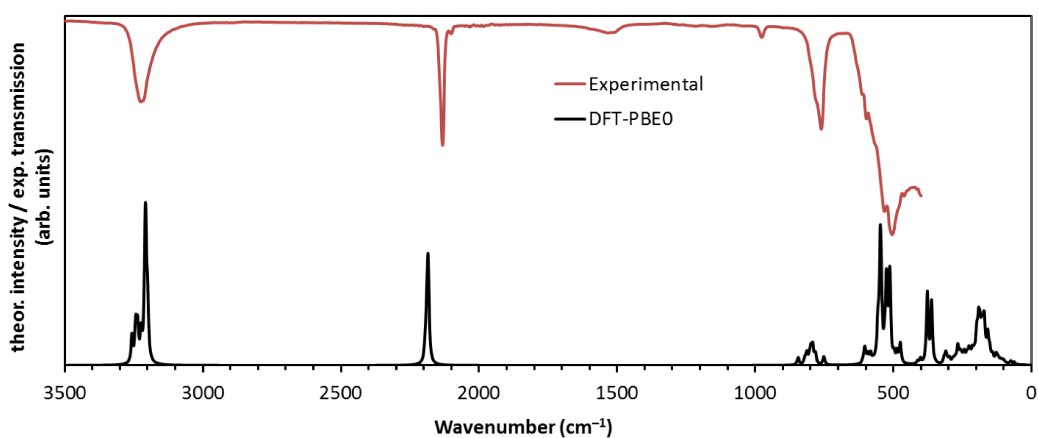


Figure S15. Experimental and computational IR spectrum of ${}^1[\text{UF}_5(\text{HCN})_2]$.

Table S3. Peak assignment for the theoretical IR spectrum. For some ranges of peaks, the peak with the largest intensity or the approximate centerpoint of the range is also given in parentheses to facilitate comparisons with the experiment.

IR peak (cm^{-1})	Assignment
3260–3200 (3210)	C–H stretching
2190	C≡N stretching
850–750 (790)	C–H bending
600–480 (530)	U–F stretching (non-bridging F atoms)
410–360 (370)	U–F stretching (bridging F atoms)
360–	U–NCH bending, U–F bending, U–NCH and U–F scissoring, lattice vibrations

Optimized structure of ${}^1[\text{UF}_5(\text{HCN})_2]$

29 (space group)
 22.61373783 8.44385169 14.14759874 (lattice constants)
 48 (number of atoms in the asymmetric unit, followed by fractional coordinates of each atom)

```

292 -2.279600951141E-01 -3.204795028783E-01 -3.032331146359E-01
6 -1.637122944475E-01 -3.946936320246E-01 -5.889354707502E-02
1 -1.511688926853E-01 -3.913909601609E-01 1.436324879478E-02
7 -1.781771559499E-01 -3.947706889802E-01 -1.362482780242E-01
9 -2.341147866070E-01 -9.344872730123E-02 -3.780184041195E-01
292 -2.431931987377E-01 1.790479455308E-01 -3.486978685474E-01
6 -3.201021097212E-01 4.612163840569E-01 -1.190609210557E-01
1 -3.428701156065E-01 3.909582094498E-01 -6.705961900282E-02
7 -2.951817369994E-01 -4.678997279094E-01 -1.751170906911E-01
9 -2.514798019623E-01 -1.608346497142E-01 -1.994232698848E-01
292 -4.982515485504E-01 -1.517528094951E-01 4.228187873506E-01
6 -3.110347961063E-01 6.639890311799E-02 4.198527385156E-01
1 -3.336283450617E-01 4.829527711715E-02 3.537847775609E-01
7 -2.876318777827E-01 8.728586963963E-02 4.902634496116E-01
9 -1.423125426446E-01 -2.532796143444E-01 -2.977214523962E-01
292 -4.818340510924E-01 3.476518105708E-01 3.761837508015E-01
6 -3.874760922599E-01 -4.128411220151E-02 -3.234625774145E-01
1 -4.276945128197E-01 -1.042034262808E-01 -3.069082331671E-01
7 -3.444911936498E-01 2.515172226911E-02 -3.384768056313E-01
9 -2.069571130928E-01 -3.972344485637E-01 -4.352951370997E-01
9 -3.135545185503E-01 -3.381014303993E-01 -3.481606690066E-01
6 4.428934755691E-01 -3.180008094435E-03 -3.460000602140E-01
1 4.250184630077E-01 3.887760440990E-02 -2.799868536225E-01
7 4.615192895829E-01 -4.747891265951E-02 -4.161880000737E-01
9 -2.113446606764E-01 4.098670010257E-01 -2.948960858118E-01
6 3.534638067580E-01 5.102144004462E-02 4.057853586873E-01

```

7.5 A 1D Coordination Polymer of UF₅ with HCN as a Ligand

1	3.096302917108E-01	9.578969262025E-02	3.920952987888E-01
7	4.003292977257E-01	3.776104101506E-03	4.161301807939E-01
9	-1.685488714906E-01	9.547365827197E-02	-2.833042087126E-01
6	4.134301556881E-01	-4.471678176339E-01	2.061854504166E-01
1	3.840379242453E-01	-3.937390976605E-01	1.553934502733E-01
7	4.435008722104E-01	4.959571677031E-01	2.613987096948E-01
9	-1.885428190474E-01	2.386300538393E-01	-4.564639611797E-01
6	-4.298877937574E-01	4.890695522668E-01	1.349742941342E-01
1	-4.199437928449E-01	-4.662993376236E-01	6.546612962213E-02
7	-4.419556916639E-01	4.435667916349E-01	2.084818742199E-01
9	-3.077711907103E-01	3.351763443742E-01	-3.905926992634E-01
9	-2.775762990833E-01	1.737961967113E-01	-2.166000111498E-01
9	-4.429242986572E-01	-2.149342043536E-01	-4.706062585338E-01
9	-4.221280997096E-01	-7.849688092600E-02	3.551186844397E-01
9	4.674033833082E-01	-1.420602315046E-01	2.905379552753E-01
9	4.365792424961E-01	-3.033502182731E-01	4.651051294931E-01
9	-4.672839053876E-01	-3.816191861239E-01	3.691376040026E-01
9	-3.978439388734E-01	2.779643026722E-01	3.538118014582E-01
9	-4.851993572950E-01	1.184965635085E-01	4.486746537717E-01
9	4.869431396100E-01	1.934464190416E-01	2.753290851562E-01
9	4.364060315329E-01	3.672845925668E-01	4.372125485344E-01
9	-4.511960297468E-01	4.209317638528E-01	-4.953328350840E-01

References

- [1] R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco, Y. Noel, M. Causa, M. Rerat, B. Kirtman. *Int. J. Quantum Chem.* **2014**, *114*, 1287–1317.
- [2] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, M. Causà and Y. Noël *CRYSTAL14 User's Manual*, University of Torino, Torino, **2014**.
- [3] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [4] Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [5] Scheibe, B.; Lippert, S.; Rudel, S. S.; Buchner, M. R.; Burghaus, O.; Pietzonka, C.; Koch, M.; Karttunen, A. J.; Kraus, F. *Chem. – Eur. J.* **2016**, *22*, 12145–12153.
- [6] Karttunen, A. J.; Tynell, T.; Karppinen, M. *J. Phys. Chem C* **2015**, *119*, 13105–13114.
- [7] Pascale, F.; Zicovich-Wilson, C. M.; Lopez, F.; Civalleri, B.; Orlando, R.; Dovesi, R. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 888–897.
- [8] Zicovich-Wilson, C. M.; Pascale, F.; Roetti, C.; Saunders, V. R.; Orlando, R.; Dovesi, R. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1873–1881.
- [9] L. Maschio, B. Kirtman, M. Rerat, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 161101.
- [10] L. Maschio, B. Kirtman, M. Rerat, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 161102.
- [11] A. P. Scott, L. Radom *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502–16513.
- [12] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org>

7.6 Nanosized Gadolinium and Uranium – Two Representatives of High-Reactivity Lanthanide and Actinide Metal Nanoparticles

Christian Schöttle,[†] Stefan Rudel,[‡] Radian Popescu,[§] Dagmar Gerthsen,[§] Florian Kraus,^{*,‡} and Claus Feldmann^{*,†}

[†] Institut für Anorganische Chemie,
Karlsruhe Institute of Technology (KIT),
Engesserstraße 15, 76131 Karlsruhe, Germany

[‡] Fachbereich Chemie, University of Marburg,
Hans-Meerwein-Straße 4, 35039 Marburg, Germany

[§] Laboratorium für Elektronenmikroskopie,
Karlsruhe Institute of Technology (KIT),
Engesserstraße 7, 76131 Karlsruhe, Germany

ACS Omega **2017**, *2*, 9144–9149.

DOI: 10.1021/acsomega.7b01442

Reproduced from C. Schöttle, S. Rudel, R. Popescu, D. Gerthsen, F. Kraus, and C. Feldmann, *ACS Omega* **2017**, *2*, 9144, <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.7b01442>, with permission of the ACS. Further permissions related to the article should be directed to the ACS.



Nanosized Gadolinium and Uranium—Two Representatives of High-Reactivity Lanthanide and Actinide Metal Nanoparticles

Christian Schöttle,[†] Stefan Rudel,[‡] Radian Popescu,[§] Dagmar Gerthsen,[§] Florian Kraus,^{*,‡} and Claus Feldmann^{*,†,§}

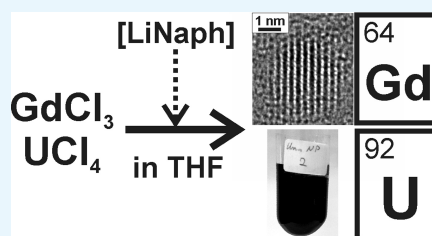
[†]Institut für Anorganische Chemie, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Engesserstraße 15, 76131 Karlsruhe, Germany

[‡]Fachbereich Chemie, University of Marburg, Hans-Meerwein-Straße 4, 35032 Marburg, Germany

[§]Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Engesserstraße 7, 76131 Karlsruhe, Germany

Supporting Information

ABSTRACT: Gadolinium (Gd⁰) and uranium (U⁰) nanoparticles are prepared via lithium naphthalenide ([LiNaph])–driven reduction in tetrahydrofuran (THF) using GdCl₃ and UCl₄, respectively, as low-cost starting materials. The as-prepared Gd⁰ and U⁰ suspensions are colloidally stable and contain metal nanoparticles with diameters of 2.5 ± 0.7 nm (Gd⁰) and 2.0 ± 0.5 nm (U⁰). Whereas THF suspensions are chemically stable under inert conditions (Ar and vacuum), nanoparticulate powder samples show high reactivity in contact with, for example, oxygen, moisture, alcohols, or halogens. Such small and highly reactive Gd⁰ and U⁰ nanoparticles are first prepared via a dependable liquid-phase synthesis and stand as representatives for further nanosized lanthanides and actinides.



INTRODUCTION

The access to metal nanoparticles is the more challenging the lower the electrochemical potential of the metal, and the smaller the size of the particles.¹ Both—strong base character and small size—result in a tremendous increase of the nanoparticle reactivity. In this context, iron is an illustrative example: whereas the corrosion of bulk iron occurs on a timescale of several months and years, nanosized iron is pyrophoric and shows immediate ignition in contact with air.² This enormous increase in reactivity is related to the significantly higher surface area and the absence of any passivation layer. In terms of standard electrode potential, however, bulk iron ($E_0^{\text{bulk}}(\text{Fe}^0/\text{Fe}^{3+}) = -0.81$ V) still has a moderate base character.³ The realization of nanosized lanthanide and actinide metals is another magnitude of challenge that is addressed here with gadolinium ($E_0^{\text{bulk}}(\text{Gd}^0/\text{Gd}^{3+}) = -2.28$ V)³ and uranium ($E_0^{\text{bulk}}(\text{U}^0/\text{U}^{4+}) = -2.23$ V)³ nanoparticles as representative examples. Although the standard electrode potentials (taken for alkaline conditions) account for high oxygen affinity and high chemical reactivity of gadolinium and uranium, they only refer to the bulk metals. Nanosized Gd⁰ and U⁰ are of course much more reactive as implied by the standard electrode potential of the bulk metals.

Nanoparticles of highly reactive base metals are yet most often made via gas-phase techniques or by the decomposition of elaborate metal–organic precursors, partially involving harsh and less reproducible conditions.^{4–6} In view of Gd⁰ and U⁰, only few publications are available and involve evaporation methods, γ -ray irradiation, and pulsed laser ablation.^{7–9} These

methods only result in nonuniform, heavily aggregated, and partially oxidized particles. In this concern, it needs to be noted that the most nanoparticles designated “gadolinium” or “gadolinium-based” contain only Gd³⁺ (e.g., Gd₂O₃).^{10–14} The only option for the liquid-phase synthesis of Gd⁰ nanoparticles dates back to Tsai and Dye and the use of crown ether-stabilized alkalides as powerful reducing agents.¹⁵ This strategy was developed further by Wagner et al., who studied the magnetic properties in detail.¹⁶ Via electron microscopy, however, they could only identify 10–15 nm sized Gd₂O₃ nanoparticles. Recently, they also prepared Gd@Au core–shell nanoparticles comprising a dense gold shell to protect the Gd⁰ core from oxidation.¹⁷ In regard to U⁰—to the best of our knowledge—not any liquid-phase synthesis of nanoparticles has been reported yet.

Taken together, straightforward liquid-phase synthesis of Gd⁰ and U⁰ nanoparticles is lacking. Dependable and comparably simple synthesis is even more relevant because Gd⁰ and U⁰ stand as representatives for further lanthanide and actinide metals. Owing to this concern, we present here the synthesis of Gd⁰ and U⁰ nanoparticles with diameters <5 nm as colloidally stable suspensions in tetrahydrofuran (THF) or toluene.

Received: September 28, 2017

Accepted: November 28, 2017

Published: December 21, 2017

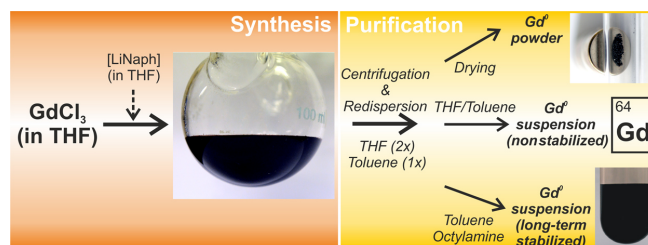


Figure 1. Scheme illustrating the synthesis of Gd^0 nanoparticles including purification and realization of magnetic powder samples as well as of long-term stable octylamine-modified suspensions.

RESULTS AND DISCUSSION

General Aspects. Several requirements are essential for preparing high-quality nanoparticles of highly reactive base metals such as lanthanide and actinide metals. First of all, a powerful reducing agent is essentially required. Here, hydrogen and hydrides (e.g., $[\text{BH}_4]^-$ and $[\text{BEt}_3\text{H}]^-$) as well as elemental metals (e.g., Na^0 and Mg^0) have been suggested.¹⁸ Aiming at metals with a standard electrode potential below -2.0 V, however, hydrides are not powerful enough. Elemental metals, on the other hand, are difficult to handle and need to be dissolved, for instance, in liquid ammonia.¹⁹ Alkaline metal naphthalenides represent an alternative option that was already widely used for establishing main-group element–element bonding,^{20,21} as so-called activated Rieke metals in alternative to Grignard reagents in organic synthesis,^{22,23} or for obtaining main-group-element nanoparticles such as boron and silicon.^{24–26} In view of nanosized transition metals (e.g., Ti^0 , Mo^0 , W^0 , Re^0 , Fe^0 , and Zn^0), we also have good experience with lithium and sodium naphthalenides ($[\text{LiNaph}]$ and $[\text{NaNaph}]$).^{27,28}

In fact, $[\text{MNaph}]$ (M: Li and Na) is ideal for the synthesis of nanoparticles because the injection of a homogeneously dissolved reducing agent is optimal for controlling particle nucleation and particle growth. Hence, the high reducing power causes very fast formation of the elemental metal, which is insoluble in THF. Consequently, high oversaturation occurs, which—in accordance with the model given by LaMer and Dinegar²⁹—results in very small particles. Moreover, the deep green $[\text{MNaph}]$ solutions are chemically stable for weeks (under argon) and easy to portion with a syringe (in contrast to solid sodium metal), and they can be handled at ambient pressure and temperature (in contrast to liquid ammonia) (Figure 1). Finally, the concentration and the reducing power of the intensely colored $[\text{MNaph}]$ solutions can be easily determined via the Lambert–Beer law.

Beside the reducing agent, the use of low-cost metal chlorides (i.e., GdCl_3 and UCl_4) as the starting materials and of THF as a standard solvent are specific benefits of the synthesis approach applied here (Figure 1). Thus, elaborate precursors (e.g., carbonyls and organometallic compounds) that need advanced multistep preparation are not needed. All in all, straightforward synthesis of Gd^0 and U^0 nanoparticles as well as of other nanosized lanthanide and actinide metals can be highly relevant in view of their properties, including magnetism (e.g., Sm–Co magnets),³⁰ catalysis (e.g., Pt_3Ln),³¹ superconductivity (e.g., heavy fermion actinide- and lanthanide-based materials),³² metallic glasses (Ce–Al alloys),³³ or nano-dispersed nuclear fuels.^{34–36}

Gd^0 Nanoparticles. Gd^0 nanoparticles were made via the $[\text{LiNaph}]$ -driven reduction of GdCl_3 in THF. The immediate formation of a deep black suspension upon the addition of the greenish $[\text{LiNaph}]$ into the colorless GdCl_3 solution indicates the formation of Gd^0 nanoparticles (Figure 1). Subsequent to the reaction, side products were removed by repeated centrifugation and redispersion. Thus, LiCl was removed via dissolution in THF; naphthalene was removed by dissolution in toluene (Figure 1). After careful purification, the as-prepared Gd^0 nanoparticles can be either dried in vacuum to obtain blackish powder samples or, in alternative, suspended in THF or toluene to obtain suspensions that are colloidally stable for several hours (i.e., not showing agglomeration and/or sedimentation). For long-term stabilization, a certain amount of octylamine can be added (i.e., 38 mL of toluene with 2 mL of octylamine). Such alkylamines (especially oleylamine) are well-known stabilizers for all kinds of metal nanoparticles.³⁷ In difference to the literature, however, alkylamines are not required here to control the particle nucleation and only optionally added after the formation of the nanoparticles.

Particle size and particle size distribution of the as-prepared Gd^0 nanoparticles were evaluated by transmission electron microscopy (TEM) (Figure 2). Overview images show uniform nonagglomerated nanoparticles with a narrow size distribution (Figure 2a,b). Statistical evaluation of 100 nanoparticles results in a mean diameter of 2.5 ± 0.7 nm. High-resolution TEM (HRTEM) confirms the uniform spherical shape of the Gd^0 nanoparticles (Figure 2c). Moreover, HRTEM indicates the crystallinity of the as-prepared nanoparticles and clearly shows lattice fringes. Fast Fourier transformation (FFT) analysis of the nanoparticle ensembles confirms an excellent coincidence with the diffraction pattern of hexagonal bulk Gd^0 (lattice parameters: $a = 3.62$ and $c = 5.82$ Å) (Figure 2d).³⁸ Single particles are monocrystalline, as demonstrated by the FFT analysis of a particle on the HRTEM image (Figure 2e), which is also in good agreement with the calculated diffraction pattern of hexagonal bulk Gd^0 (space group: $P6_3/mmc$) in the $[210]$ zone axis (Figure 2f).

Because of the high reactivity of the Gd^0 nanoparticles, not only the chemical synthesis but also the sample handling (e.g., purification procedure, centrifugation, and transfer into the electron microscope) and all analytical characterizations require strict inert conditions and the exclusion of all traces of oxygen and moisture. Thus, the transfer of samples into the electron microscope needs to be performed via suitable vacuum and inert gas transfer modules (see the Supporting Information). Here, it turned out as essential that the resting time of the sample grid with the deposited Gd^0 nanoparticles in the transfer module is as short as possible (<30 min) to avoid oxygen

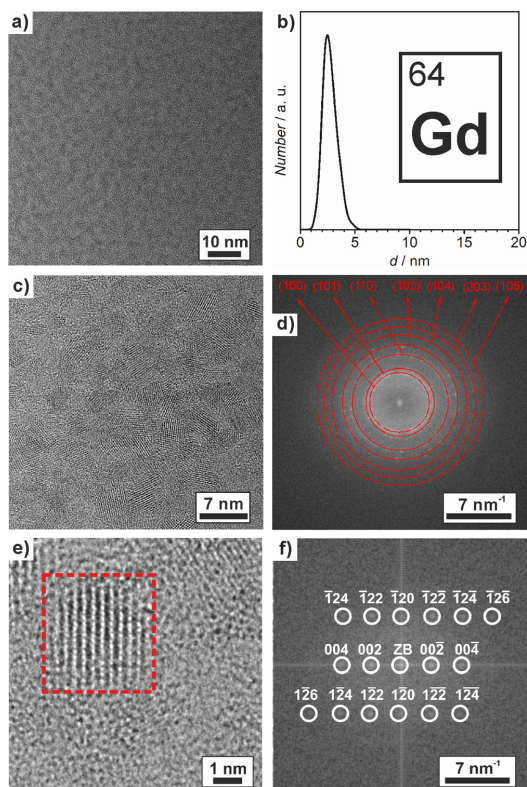


Figure 2. Electron microscopy of the as-prepared Gd^0 nanoparticles: (a) TEM overview image, (b) size distribution based on statistical evaluation of ≥ 100 nanoparticles on TEM images, (c) HRTEM image, (d) FFT analysis of a particle ensemble, (e) HRTEM image of a single particle, and (f) FFT analysis of the red marked area with calculated diffraction pattern of hexagonal bulk Gd^0 ($a = 3.62$ and $c = 5.82$ Å in the $[210]$ zone axis; ZB indicates the zero-order beam).

contamination and formation of Gd_2O_3 (Supporting Information: Figure S1).

The high reactivity of the as-prepared Gd^0 nanoparticles can be demonstrated by two illustrative examples. On the one hand, they even react with the Lacey carbon copper grid under high-energy-electron bombardment in the electron microscope. On the other hand, octylamine-stabilized nanoparticles that were centrifuged and sintered as powder samples (900 °C) in vacuum, according to X-ray powder diffraction, show reaction to GdN , with octylamine being the only available nitrogen source (Supporting Information: Figure S2). The absence of impurities such as Gd_2O_3 , GdCl_3 , or LiCl , moreover, confirms the purity of the as-prepared nanoparticles.

U^0 Nanoparticles. U^0 nanoparticles were prepared similarly to Gd^0 via $[\text{LiNaph}]$ -driven reduction of UCl_4 in THF. Side products of the reaction were again removed by repeated centrifugation in THF (i.e., removal of LiCl) and toluene (i.e., removal of naphthalene). The as-prepared U^0 nanoparticles were either dried to blackish powder samples or redispersed in THF or toluene and result in colloidal highly stable suspensions upon the addition of a certain amount of octylamine. According to TEM analysis, the as-prepared U^0

nanoparticles exhibit a faceted shape and a narrow size distribution with an average particle diameter of 2.0 ± 0.5 nm (Figure 3a,b). The similar size of Gd^0 and U^0 can be attributed

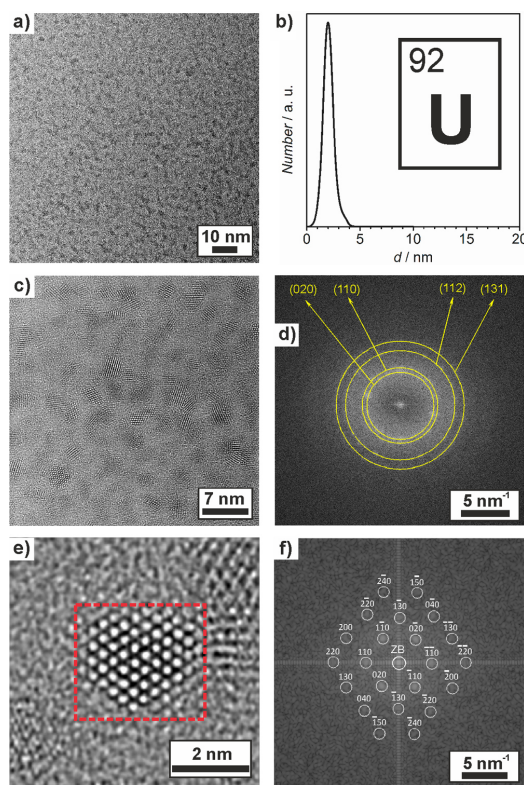


Figure 3. Electron microscopy of the as-prepared U^0 nanoparticles: (a) TEM overview image, (b) size distribution based on statistical evaluation of ≥ 100 nanoparticles on TEM images, (c) HRTEM image, (d) FFT analysis of a particle ensemble, (e) HRTEM image of a single particle, and (f) FFT analysis of the red marked area with calculated diffraction pattern of orthorhombic bulk $\alpha\text{-U}^0$ ($a = 2.85$, $b = 5.87$, and $c = 4.96$ Å along the $[001]$ zone axis; ZB indicates the zero-order beam).

to the very fast reduction that results in a high supersaturation of insoluble elemental metal in THF. This situation—according to the LaMer model—favors very fast nucleation and the formation of small particles.²⁹

The as-prepared U^0 nanoparticles also turned out as crystalline. Thus, HRTEM indicates lattice fringes (Figure 3c,e), and the FFT analysis of the nanoparticle ensembles shows excellent coincidence with the diffraction pattern of orthorhombic bulk $\alpha\text{-U}^0$ (lattice parameters: $a = 2.85$, $b = 5.87$, and $c = 4.96$ Å) (Figure 3d).³⁹ Single particles are monocrystalline as demonstrated by the good agreement between the FFT of the particle on the HRTEM image (Figure 3e) and the calculated diffraction pattern of bulk orthorhombic $\alpha\text{-U}^0$ (space group: $Cmcm$) in the $[001]$ zone axis (Figure 3f).

To illustrate the high reactivity of the as-prepared U^0 nanoparticles, we have evaluated several reactions. Whereas

the dark black suspensions of the U^0 nanoparticles in toluene are chemically highly stable under argon, decolorization under the formation of brownish UO_2 suspensions occurred in the presence of air on a timescale of few minutes (Figure 4).

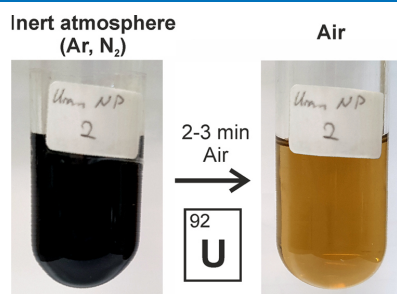


Figure 4. Sensitivity and reactivity of the as-prepared U^0 nanoparticles when in contact with air (2–3 min).

Powder samples of the U^0 nanoparticles react with air, humidity, and acids (e.g., aqueous hydrochloric acid) as well as neat bromine or iodine under immediate ignition. In a more controlled manner, iodine was slowly added to the THF suspensions of the U^0 nanoparticles to form bluish solutions, from which dark blue single crystals were obtained after 2–3 days. Lattice parameter determinations of these single crystals proved their identity as $UI_3 \times 4THF$.⁴⁰ This reaction also confirms the reactivity of the as-prepared U^0 nanoparticles.

CONCLUSIONS

Gadolinium (Gd^0) and uranium (U^0) nanoparticles are prepared via lithium naphthalenide ([LiNaph])-driven reduction of $GdCl_3$ and UCl_4 , respectively, in THF. Because of the powerful reducing agent, particle nucleation and particle size are well-controlled, which results in uniform nanoparticles with a narrow size distribution with average diameters of 2.5 ± 0.7 nm (Gd^0) and 2.0 ± 0.5 nm (U^0). Specific surface-active agents are not needed to control the particle size. Such a liquid-phase synthesis is shown here for the first time. U^0 nanoparticles are made via the liquid phase for the first time in general. Subsequent to suitable purification, the Gd^0 and U^0 nanoparticles are available as powder samples, suspensions in THF or toluene, or long-term-stabilized suspensions upon the addition of octylamine. The nanoparticles are chemically stable in suspension under inert conditions. However, they are highly reactive in the presence of oxygen and moisture of other oxidizing agents, where they react with immediate ignition.

The straightforward, highly dependable liquid-phase synthesis of Gd^0 and U^0 nanoparticles offers an access to all additional lanthanide and actinide metal nanoparticles. Using THF as the solvent and simple metal chlorides (i.e., $GdCl_3$ and UCl_4) as the starting materials is an additional benefit of the synthesis strategy. Beside fundamental research and establishing a new, reliable liquid-phase synthesis strategy for Gd^0 and U^0 , the synthesis of further nanosized lanthanide/actinide metals as well as their use as reactive intermediates for obtaining nanosized lanthanide/actinide compounds (e.g., alloys, intermetallics, sulfides, and nitrides) can become highly relevant. This also includes a bunch of material properties ranging from magnetism, catalysis, and superconductivity to nuclear applications.

EXPERIMENTAL SECTION

Starting Materials. THF (99%, Seelberger) and toluene (99%, Seelberger) were refluxed and freshly distilled from sodium and benzophenone. Octylamine (Aldrich, 99%) was refluxed and distilled in a first step from CaH_2 and thereafter, in a second step, from NaH and degassed by three freeze–pump–thaw cycles. Gadolinium(III) chloride (99.99%, Sigma-Aldrich), lithium (99%, Alfa Aesar), and naphthalene (99%, Alfa Aesar) were used as received. Highly pure single-crystalline uranium(IV) chloride was prepared according to the literature by the chemical transport of UCl_4 prepared in situ from UO_2 and $AlCl_3$.⁴¹

Lithium naphthalenide ([LiNaph]) was prepared by dissolving 28 mg of Li (4.0 mmol) and 600 mg of naphthalene (4.7 mmol) in 10 mL of THF over a period of 24 h.

Synthesis of Gd^0 Nanoparticles. Gadolinium(III) chloride (703 mg, 2.67 mmol) was dissolved in 20 mL of THF. Thereafter, a solution containing 56 mg of lithium (8.0 mmol) and 1200 mg of naphthalene (9.4 mmol) in 20 mL of THF was added with vigorous stirring. The formation of the Gd^0 nanoparticles can be followed by the naked eye based on the immediate change from a colorless solution to a dark black suspension. The Gd^0 nanoparticles were separated by centrifugation and washed twice by redispersion and centrifugation in/from 20 mL of THF and once in/from toluene. Finally, the nanoparticles were centrifuged and dried in vacuum to obtain powder samples. In alternative, the Gd^0 nanoparticles can be redispersed in 38 mL of THF and 2 mL of octylamine to obtain long-term-stabilized suspensions.

Synthesis of U^0 Nanoparticles. U^0 nanoparticles were prepared similarly to the Gd^0 nanoparticles. Accordingly, 380 mg of UCl_4 (1.0 mmol) was dissolved in 15 mL of THF. Thereafter, a solution containing 28 mg of lithium (4.0 mmol) and 600 mg of naphthalene (4.7 mmol) in 10 mL of THF was injected with vigorous stirring. Again, a deep black suspension was obtained immediately. Separation, washing, and formation of powder samples and suspensions were performed as described above.

Sample Handling. Because of the sensitivity and reactivity of the as-prepared Gd^0 and U^0 nanoparticles, strict sample handling with inert conditions (i.e., Ar and vacuum) is required, ranging from synthesis to sample transfer and all analytical studies (see the Supporting Information).

Safety Advice. Although the as-prepared Gd^0 and U^0 nanoparticles are chemically highly stable in THF or toluene suspensions under inert conditions (Ar), they are highly reactive in the presence of all kinds of oxidizing agents including air, humidity, halogens, and acids. Even alcohols (e.g., hexanol and octanol) lead to heavy evolution of hydrogen. Powder samples are highly pyrophoric and can cause immediate ignition.

Working with radioactive materials may demand special radiation protection depending on your local legislation.

More information regarding the applied analytical techniques can be found in the Supporting Information.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acsomega.7b01442.

Data regarding the analytical techniques, practical handling of the highly reactive base metal nanoparticles

and their transfer from synthesis to electron microscopy, and thermal behavior and formation of GdN (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: florian.kraus@chemie.uni-marburg.de. Phone: +49-6421-28-26668. Fax: +49-6421-28-25669 (F.K.).

*E-mail: claus.feldmann@kit.edu. Phone: +49-721-608-42855. Fax: +49-721-608-47021 (C.F.).

ORCID

Claus Feldmann: 0000-0003-2426-9461

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

C.S., R.P., D.G., and C.F. are grateful to the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for funding of personnel (NanoMet: FE911/11-1, GE 841/29-1) and TEM equipment (INST 121384/33-1 FUGG). Moreover, C.S. acknowledges the Karlsruhe Graduate School of Optics and Photonics (KSOP) for scholarship. F.K. thanks the DFG for his Heisenberg Professorship.

REFERENCES

- Ozin, G. A.; Arsenault, A.; Cademartiri, L. *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*; RSC Publishing: London, 2005.
- Huber, D. L. Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. *Small* **2005**, *1*, 482–501.
- Bard, A. J.; Parsons, R.; Jordan, J. *Standard Potentials in Aqueous Solutions*; Dekker: New York, 1985.
- Janiak, C. Metal nanoparticle synthesis in ionic liquids. *Ionic Liquids (ILs) in Organometallic Catalysis*; Topics in Organometallic Chemistry; Springer, 2015; Vol. 51, pp 17–53.
- Zeng, H.; Du, X.-W.; Singh, S. C.; Kulinich, S. A.; Yang, S.; He, J.; Cai, W. Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: A Review. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1333–1353.
- Mariotti, D.; Sankaran, R. M. Microplasmas for nanomaterials synthesis. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2010**, *43*, 323001.
- Aruna, I.; Mehta, B. R.; Malhotra, L. K.; Shivaprasad, S. M. Stability and hydrogenation of “bare” gadolinium nanoparticles. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 131–137.
- Nenoff, T. M.; Ferreira, S. R.; Huang, J.; Hanson, D. J. Formation of uranium based nanoparticles via gamma-irradiation. *J. Nucl. Mater.* **2013**, *442*, 162–167.
- Trelenberg, T. W.; Glade, S. C.; Tobin, J. G.; Hamza, A. V. The production and oxidation of uranium nanoparticles produced via pulsed laser ablation. *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 2338–2348.
- Dufort, S.; Le Duc, G.; Salomé, M.; Bentivegna, V.; Sancey, L.; Bräuer-Krisch, E.; Requardt, H.; Lux, F.; Coll, J.-L.; Perriat, P.; Roux, S.; Tillement, O. The high radiosensitizing efficiency of a trace of gadolinium-based nanoparticles in tumors. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 29678.
- Detappe, A.; Thomas, E.; Tibbitt, M. W.; Kunjachan, S.; Zavidig, O.; Parnandi, N.; Reznichenko, E.; Lux, F.; Tillement, O.; Berbeco, R. Ultrasmall silica-based bismuth gadolinium nanoparticles for dual magnetic resonance-computed tomography image guided radiation therapy. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 1733–1740.
- Yang, C.-T.; Padmanabhan, P.; Gulyás, B. Z. Gadolinium(III) based nanoparticles for T₁-weighted magnetic resonance imaging probes. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 60945–60966.
- Shetty, A. N.; Pautler, R.; Ghaghada, K.; Rendon, D.; Gao, H.; Starosolski, Z.; Bhavane, R.; Patel, C.; Annapragada, A.; Yallampalli, C.; Lee, W. A liposomal Gd contrast agent does not cross the mouse placental barrier. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 27863.
- Partridge, S. C.; Kurland, B. F.; Liu, C.-L.; Ho, R. J. Y.; Ruddell, A. Tumor-induced lymph node alterations detected by MRI lymphography using gadolinium nanoparticles. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 15641.
- Tsai, K. L.; Dye, J. L. Nanoscale metal particles by homogeneous reduction with alkalis or electrides. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1650–1652.
- Nelson, J. A.; Bennett, L. H.; Wagner, M. J. Solution synthesis of gadolinium nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2979–2983.
- Yan, C.; Wagner, M. J. Air- and water-stable gold coated gadolinium metal nanocrystals. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2611–2614.
- Connelly, N. G.; Geiger, W. E. Chemical redox agents for organometallic chemistry. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- Schöttle, C.; Bockstaller, P.; Gerthsen, D.; Feldmann, C. Tungsten nanoparticles from liquid-ammonia-based synthesis. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4547–4550.
- Fischer, R. C.; Power, P. P. π -Bonding and the Lone Pair Effect in Multiple Bonds Involving Heavier Main Group Elements: Developments in the New Millennium. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923.
- Braunstein, P.; Oro, L. A.; Raithby, P. R. *Metal Clusters in Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
- Rieke, R. D. Preparation of organometallic compounds from highly reactive metal powders. *Science* **1989**, *246*, 1260–1264.
- Garza-Rodríguez, L. A.; Kharisov, B. I.; Kharisova, O. V. Overview on the synthesis of activated micro- and nanostructured Rieke metals: history and present state. *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* **2009**, *39*, 270–290.
- Pickering, A. L.; Mitterbauer, C.; Browning, N. D.; Kaulzarich, S. M.; Power, P. P. Room temperature synthesis of surface-functionalized boron nanoparticles. *Chem. Commun.* **2007**, 580–582.
- Chiu, H. W.; Chervin, C. N.; Kaulzarich, S. M. Phase changes in Ge nanoparticles. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4858–4864.
- Baldwin, R. K.; Pettigrew, K. A.; Ratai, E.; Augustine, M. P.; Kaulzarich, S. M. Solution reduction synthesis of surface stabilized silicon nanoparticles. *Chem. Commun.* **2002**, 1822–1823.
- Schöttle, C.; Bockstaller, P.; Popescu, R.; Gerthsen, D.; Feldmann, C. Sodium-naphthalenide-driven synthesis of base-metal nanoparticles and follow-up reactions. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 9866–9870.
- Schöttle, C.; Doronkin, D. E.; Popescu, R.; Gerthsen, D.; Grunwaldt, J.-D.; Feldmann, C. Ti⁰ nanoparticles via lithium-naphthalenide-driven reduction. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6316–6319.
- LaMer, V. K.; Dinigar, R. H. Theory, Production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
- Frey, N. A.; Peng, S.; Cheng, K.; Sun, S. Magnetic Nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2532–2542.
- Escudero-Escribano, M.; Malacrida, P.; Hansen, M. H.; Vej-Hansen, U. G.; Velazquez-Palenzuela, A.; Tripkovic, V.; Schiøtz, J.; Rossmeisl, J.; Stephens, I. E. L.; Chorkendorff, I. Tuning the activity of Pt alloy electrocatalysts by means of the lanthanide contraction. *Science* **2016**, *352*, 73–76.
- Aynajian, P.; da Silva, N. E. H.; Gyenis, A.; Baumbach, R. E.; Thompson, J. D.; Fisk, Z.; Bauer, E. D.; Yazdani, A. Visualizing heavy fermions emerging in a quantum critical Kondo lattice. *Nature* **2012**, *486*, 201–206.
- Wu, M.; Tse, J. S.; Wang, S. Y.; Wang, C. Z.; Jiang, J. Z. Origin of pressure-induced crystallization of Ce₇₃Al₂₅ metallic glass. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6493.
- Hickam, S.; Burns, P. C. Oxo clusters of Sf elements. *Recent Development in Clusters of Rare Earths and Actinides: Chemistry and Materials*; Structure and Bonding; Springer, 2017; Vol. 173, pp 121–153.
- Tyrpekl, V.; Cologna, M.; Vigier, J.-F.; Cambriani, A.; De Weerd, W.; Somers, J. Preparation of bulk-nanostructured UO₂ pellets using high-pressure spark plasma sintering for LWR fuel safety assessment. *J. Am. Ceram. Soc.* **2017**, *100*, 1269–1274.

7.6 Nanosized Gadolinium and Uranium – Two Representatives of High-Reactivity Lanthanide and Actinide Metal Nanoparticles

ACS Omega

Article

(36) Wu, H.; Yang, Y.; Cao, Y. C. Synthesis of colloidal uranium-dioxide nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16522–16523.

(37) Mourdikoudis, S.; Liz-Marzán, L. M. Oleylamine in nanoparticle synthesis. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1465–1476.

(38) Oudet, X. Comparison between crystal structure and magnetic properties of rare earth and 3d transition metal compounds. *J. Magn. Mater.* **1985**, *47–48*, 397–399.

(39) Eeles, W. T.; Sutton, A. L. X-ray determination of the atomic positions in α -uranium at 22 °C and 600 °C. *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 575.

(40) Avens, L. R.; Bott, S. G.; Clark, D. L.; Sattelberger, A. P.; Watkin, J. G.; Zwick, B. D. A Convenient Entry into Trivalent actinide chemistry: synthesis and characterization of $AnI_3(THF)_4$ and $An[N(SiMe_3)_2]_3$ ($An = U, Np, Pu$). *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2248–2256.

(41) Rudel, S. S.; Kraus, F. Facile syntheses of pure uranium halides: UCl_4 , UBr_4 and UI_4 . *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 5835–5842.

Nanosized Gadolinium and Uranium – Two Representatives of High-Reactivity Lanthanide and Actinide Metal Nanoparticles

Christian Schöttle,[†] Stefan Rudel,[‡] Radian Popescu,[§] Dagmar Gerthsen,[§] Florian Kraus,^{*‡} and Claus Feldmann^{*†}

[†] Institut für Anorganische Chemie, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Engesserstraße 15, 76131 Karlsruhe (Germany)

[‡] Fachbereich Chemie, Hans-Meerwein-Straße 4, 35032 Marburg (Germany)

[§] Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Engesserstraße 7, 76131 Karlsruhe, (Germany)

SUPPLEMENTARY INFORMATION (SI)

Contents

- 1. Analytical Techniques**
- 2. Practical Handling of Highly Reactive Base Metal Nanoparticles**
- 3. Thermal Behavior**

1. Analytical Techniques

General: All analytical data and sample handling was performed under inert conditions (argon or vacuum) in order to avoid contact to oxygen and moisture.

Transmission electron microscopy (TEM): Transmission electron microscopy (TEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) were conducted with an aberration-corrected FEI Titan³ 80-300 microscope operated at 300 kV and a FEI Osiris microscope at 200 kV. TEM samples were prepared by evaporating suspensions in toluene on amorphous carbon (Lacey-)film suspended on copper grids. The deposition of the samples on the carbon (Lacey-)film copper grids was performed under Argon atmosphere. The grids were thereafter transferred with a suitable vacuum/inert gas transfer module from a glove-box into the transmission electron microscope without any contact to air. Average particle diameters were calculated by statistical evaluation of at least 100 particles (ImageJ 1.47v software).

Selective area electron diffraction (SAED) patterns of nanoparticles may show only few and rather diffuse reflections on Debye-Scherrer rings at large reciprocal lattice distances. A way to prevent the loss of this valuable diffraction information is the calculation of radially averaged SAED intensities (for short radial scan) which is obtained by a 2π integration of each spatial frequency in the initial SAED pattern. Radial scans can be used to investigate the structure on nanoparticles similar to XRD patterns. Lattice parameters and crystal structure of nanoparticle material were determined from radial scans by using the peak positions obtained by fitting a Voigt function to each individual peak profile after subtraction a linearly interpolated background.

Alternatively, HRTEM images were evaluated by calculating the two-dimensional Fourier transform, denoted as diffractogram, which yields information on the crystal structure (lattice parameters and crystal symmetry) of single nanoparticles. The analysis was performed by comparing the experimental diffractograms and calculated diffraction patterns with Miller indices, where the latter were obtained by using the Jems (Java version of the electron microscopy simulation) software. The zero-order beam (ZB) is indicated by using a white circle.

X-ray powder diffraction (XRD): X-ray powder diffraction (XRD) was performed with a Stoe STADI-P diffractometer operating with Ge-monochromatized Cu-K α -radiation ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) and Debye-Scherrer geometry.

S2

2. Practical Handling of Highly Reactive Base Metal Nanoparticles

Due to the high reactivity of the Gd^0 and U^0 nanoparticles strict handling under inert conditions and exclusion of all traces of oxygen and moisture throughout for all sample handling including the purification procedure (e.g. centrifugation) as well as the analytical characterization (e.g. transfer to and in the electron microscope) are required. The transfer of samples to the electron microscope needs to be performed via suitable vacuum and inert gas transfer modules. Most importantly, it turned out as essential that the resting time of the sample grid with the deposited Gd^0 and U^0 nanoparticles in the transfer module is as short as possible (<30 min) in order to avoid oxygen contamination (Figure S1).

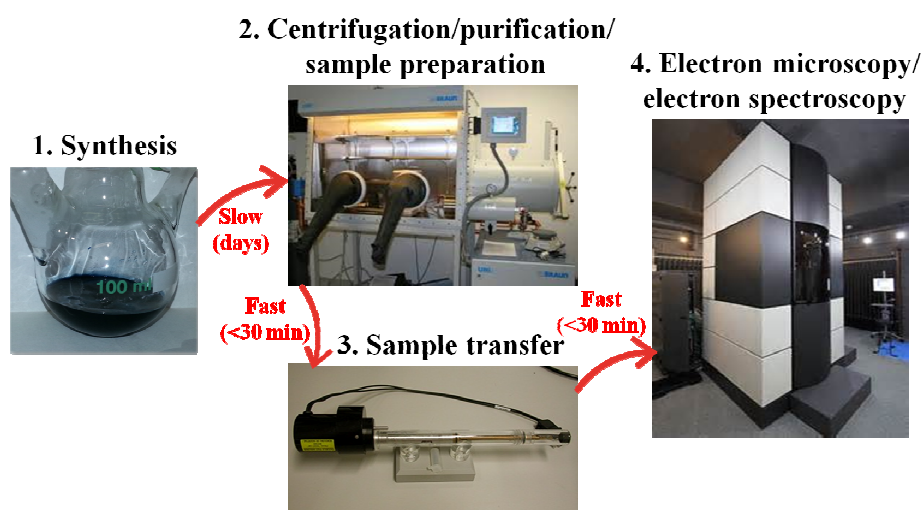


Figure S1. Transfer of reactive Gd^0 or U^0 nanoparticles from Schlenk vessels (subsequent to the synthesis) into the electron microscope (to perform the analytical characterization) under inert conditions.

3. Thermal Behavior

In order to verify the chemical composition and purity, the as-prepared Gd^0 and U^0 nanoparticles were crystallized by sintering at elevated temperature (vacuum, 900 °C). Subsequent to this treatment, more or less bulk-like metals were naturally obtained.

X-ray powder diffraction (XRD) of octylamine-stabilized Gd^0 nanoparticles that were centrifuged and sintered as powder samples (900 °C) in vacuum indicates the presence of pure GdN (Figure S2). This finding and reaction can be ascribed to the thermal decomposition of

S3

surface-adhered octylamine being the only available nitrogen source. The absence of impurities such as Gd_2O_3 , GdCl_3 or LiCl confirms the purity of the as-prepared Gd^0 nanoparticles. The even more reactive U^0 nanoparticles, subjected to similar sintering conditions (vacuum, 900 °C), show a reaction with the crucible materials (i.e., corundum or boron nitride). XRD confirms UC as a product, whose formation can again be described to the decomposition of octylamine, as well as of non-identified side phases.

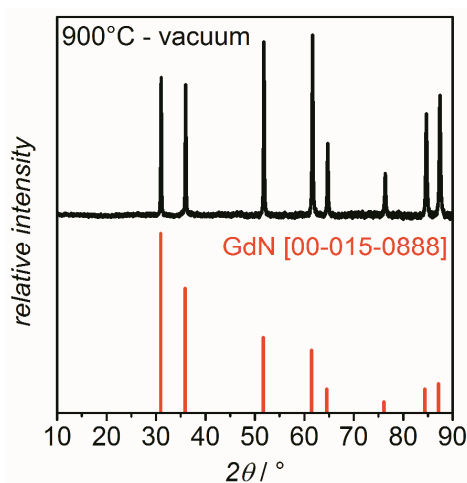


Figure S2. X-ray powder diffractogram of octylamine-functionalized Gd^0 nanoparticles subsequent to sintering (vacuum, 900 °C) showing the reaction to GdN due to thermal decomposition of octylamine.

7.7 Recent advances in the chemistry of uranium halides in anhydrous ammonia

Stefan S. Rudel, Sebastian A. Baer, Patrick Woidy, Thomas G. Müller, H.-Lars Deubner, Benjamin Scheibe and Florian Kraus*

Anorganische Chemie, Fluorchemie
Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße 4
D-35032 Marburg, Germany

Z. Kristallogr. - Cryst. Mater. **2018**, *233*, 817–844.

DOI: 10.1515/zkri-2018-2066

Republished with permission of Walter De Gruyter and Company, from S. S. Rudel, et al., *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.*, **2018**, *233*, 817; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

Stefan S. Rudel, Sebastian A. Baer, Patrick Woidy, Thomas G. Müller, H.-Lars Deubner, Benjamin Scheibe and Florian Kraus*

Recent advances in the chemistry of uranium halides in anhydrous ammonia

<https://doi.org/10.1515/zkri-2018-2066>

Received February 16, 2018; accepted May 14, 2018; published online June 1, 2018

Abstract: This article presents an overview of recent advancements in the field of uranium chemistry, paying special attention to the preparation of starting materials and to the chemistry of uranium halides in liquid ammonia. Where suitable, insights into the chemistry of thorium are also presented. Herein, we report upon the crystal structures of several ammine complexes as well as their deprotonation products. Specific examples of hydrolysis products in liquid ammonia are showcased. Additionally, advancements in the preparation of uranium cyanides are presented.

Keywords: ammonia; complex; halides; thorium; uranium.

Dedicated to: Professor Alexander C. Filippou on the occasion of his 60th birthday

Introduction

Liquid ammonia chemistry that is performed in the temperature range from ammonia's melting point to its critical point often leads to the discovery of compounds that are only stable at low temperatures, such as ammine complexes, or amides, and especially ammoniates in which NH_3 is only weakly bound within the crystal. At higher temperatures, these compounds usually lose ammonia and ammonolysis reactions become increasingly faster. This may lead to the deprotonation and polymerization

of complex compounds under the formation of species, such as amides, imides or nitrides. In the early days of ammonia chemistry, such elusive compounds were primarily investigated by tensimetric measurements and by the elemental analyses of their room-temperature products. These analytical techniques were often supported by conductometry, ion exchange experiments, spectroscopic methods, or other indirect analytical measurements [1–12]. The structural characterization of these labile compounds at low temperatures was often impossible, as techniques for the selection and measurement of single crystals on X-ray diffractometers, without interrupting the cold chain, were not previously available. However, the chemistry of liquid ammonia, and the apparatuses required for its handling, have been extensively reviewed [1, 13–18].

Often, reactions in liquid ammonia lead to ammonolysis reactions, in addition to the complex chemical equilibria between a diversity of chemical species present within the solution [19, 20]. Therefore, mixtures of several different products are obtained which need to be analyzed separately. Bulk methods, such as elemental analyses or powder X-ray diffraction, are often of little help in analyzing these products as these techniques give no valuable information about the unique species which make up the sample as a whole. Moreover, many analytical methods are impractical because they do not maintain the cold chain of these samples. Therefore, our preferred method for the analysis of new compounds synthesized in liquid ammonia is low-temperature single crystal X-ray diffraction, which enables us to analyze the single crystals of different compounds directly from the reaction mixture [21, 22]. Combining this method with further analytical techniques of the room temperature products – using methods such as IR- or Raman-spectroscopy, or elemental analysis – sheds much light onto this often complicated chemistry.

Herein, we report on our observations and insights into the uranium and thorium halide chemistry in anhydrous liquid ammonia, which we gained over the past decade, after most work in this field of research was performed in the 1950s, 1960s and 1970s [13, 19, 23–39].

*Corresponding author: Prof. Dr. Florian Kraus, Anorganische Chemie, Fluorchemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Str. 4, D-35032 Marburg, Germany, E-mail: f.kraus@uni-marburg.de

Stefan S. Rudel, Sebastian A. Baer, Patrick Woidy, Thomas G. Müller, H.-Lars Deubner and Benjamin Scheibe: Anorganische Chemie, Fluorchemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Str. 4, D-35032 Marburg, Germany

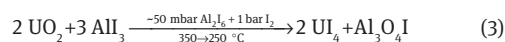
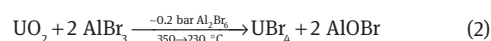
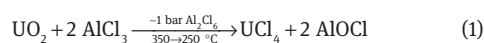
Starting materials – the anhydrous halides of uranium and thorium

During our investigations, we realized that the popular, often laborious methods for the synthesis of uranium- and thorium halides yielded a quality that was inadequate for our purpose and additional purification steps were required – that is, if such purification was even at all possible [40, 41]. The use of impure starting materials made the chemistry in liquid ammonia much more complicated as additional side products were formed. In the case of oxidic impurities, U or Th oxo-complexes tended to be the preferred crystallization products, and, as might be expected, the usage of small amounts of starting materials enhanced this phenomenon.

To prevent such problems, we have established new methods for the synthesis of uranium and thorium halides [42–44].

Uranium(IV) and thorium(IV) halides

As we synthesized the uranium trihalides from the tetrahalides, we will begin our report with the latter. In an attempt to purify oxide-containing UCl_4 by chemical vapor transport using $AlCl_3$ inside borosilicate glass ampoules [45–47], no residual UO_2 was observed after the reaction. Instead, $AlOCl$ and UCl_4 had formed as evidenced by powder X-ray diffraction. We therefore concluded that this reaction (equation 1) could be used for the direct synthesis of UCl_4 from UO_2 . Using an excess of $AlCl_3$ allows for the subsequent removal of the UCl_4 product from the reaction mixture by chemical vapor transport, and leads to large crystals of UCl_4 (Figure 1). Analogous reactions lead to pure UBr_4 and UI_4 (equations 2 and 3, Figure 1). However, in the case of the iodide, an excess of I_2 is necessary to prevent the decomposition of UI_4 into UI_3 [43].



The starting material, UO_2 can be obtained from the straightforward pyrolysis of $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and the subsequent reduction of the UO_3 formed using H_2 at $700 \text{ } ^\circ C$. Uranyl nitrate is often the target product of uranium recovery processes and, as such, is a rather easily-obtainable starting material [48].

Additionally, the reactions described by equations 1–3 could be transferred to thorium dioxide, so that $ThCl_4$, $ThBr_4$ and ThI_4 of similar quality became accessible [42]. These chemical vapor transport reactions require only the filling of starting materials into a suitable ampoule inside an inert-gas glove box. The ampoule is then flame-sealed under vacuum. The natural temperature decline towards the ends of a tube furnace suffices as the required temperature gradient for the transport reaction. The syntheses proved to be essentially quantitative with respect to uranium and were carried out in batch sizes of up to eight grams of the respective tetrahalides.

It is not, however, possible to obtain UF_4 in an analogous way, as AlF_3 is neither volatile under these conditions, nor suitable for chemical vapor transport. We usually synthesize UF_4 by the well-known reaction of UO_2 with anhydrous HF (aHF) at about $500 \text{ } ^\circ C$ [41]. However, when pure and oxide-free UF_4 is needed, we employ the straightforward reduction of UF_6 in aHF using sulfur. Through the use of dynamic vacuum and heating the product to $350 \text{ } ^\circ C$ any remaining volatile products and sulfur are removed, leaving behind finely powdered UF_4 (Figure 2). The details of this synthesis will be reported elsewhere.

Uranium(III) halides

Using the pure U(IV) halides as starting materials, the respective U(III) halides can be synthesized [44]. We

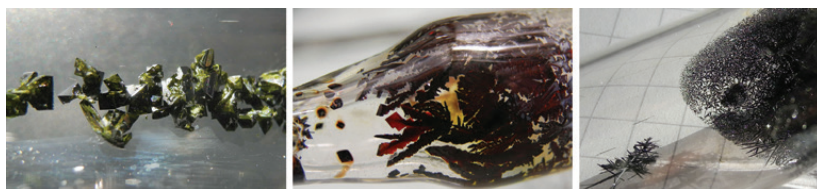


Fig. 1: Crystals of UCl_4 , UBr_4 and UI_4 (from left to right), obtained by metathesis of UO_2 and AlX_3 ($X=Cl, Br, I$) inside borosilicate glass ampoules.



Fig. 2: UF_4 powder obtained from the reaction of UF_6 with S_8 in aHF.

use silicon powder as a reducing agent and borosilicate glass ampoules that are flame sealed under vacuum. UCl_3 , UBr_3 and UI_3 can be obtained in a temperature range of 350–450 °C. Silicon is converted to the respective silicon tetrahalides, which are volatile under the applied conditions. Using an excess of U(IV) halide ensures reaction of all silicon, which would otherwise be impossible to remove from the product. The use of excess UX_4 has proven not to impose upon UX_3 product purity, as the silicon tetrahalides appear to form a volatile gas-phase complex which allows for the chemical transport of UX_4 and thus separation, of any excess from UX_3 .

In a similar manner, UF_4 is reduced by silicon. However, temperatures of up to 700 °C are required. Under these conditions, the silicon and/or fluorides present react with most ampoule materials we tested. Only in stainless steel ampoules we could obtain UF_3 . However, the starting materials need to be in exact stoichiometric

ratio to prevent impurities since no chemical vapor transport occurs. Pictures of the uranium trihalides are shown in Figure 3.

Uranium(V) and uranium(VI) halides

For the synthesis of U(V) bromide (Figure 4) a method taken from the literature was modified such that a complete exclusion of air in a flame-sealed glass apparatus could be realized [49]. Such an apparatus is known from liquid ammonia chemistry in the form of an adapted Soxhlet extractor (Figure 5) [16, 18, 50]. Using this apparatus, uranium metal turnings are placed onto fritt **a**, and bromine, previously dried over P_4O_{10} , is condensed into bulb **A**. The apparatus is then flame sealed at **b** under vacuum. The reaction bulb **B** is then heated to 50 °C while bulbs **A** and **C** are heated to 80 °C. Any UBr_5 formed is



Fig. 4: Microcrystalline powder of UBr_5 .

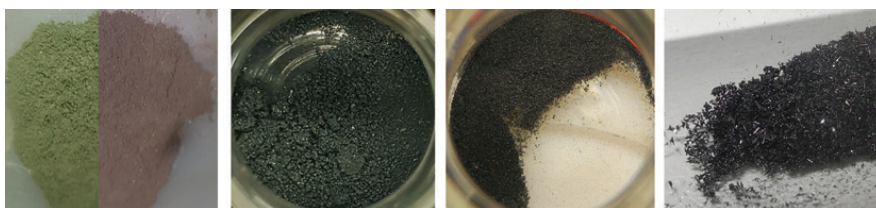


Fig. 3: From left to right: UF_3 , UCl_3 , UBr_3 , and UI_3 obtained by reduction of the uranium(IV) halides with silicon. A strong alexandrite effect is seen in UF_3 when illuminated with daylight (left) or fluorescent light (right).

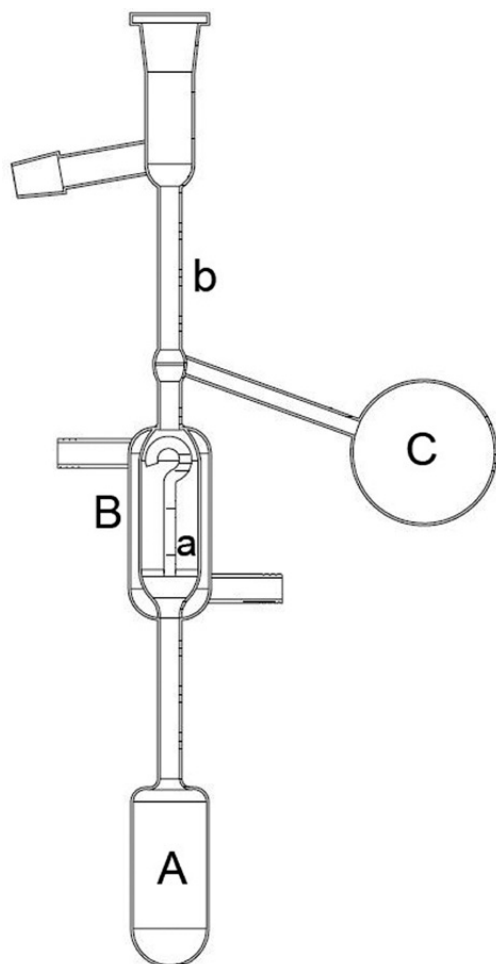


Fig. 5: Apparatus for the synthesis of UBr_5 from the elements.

extracted continuously into **A**. Unreacted uranium turnings, UBr_4 and oxidic impurities are insoluble in bromine and remain on the frit. Excess bromine is condensed into **C** after the reaction is complete.

We synthesize uranium pentafluoride, UF_5 , according to a modified procedure found in the literature in which photolysis of UF_6 is prompted by UV radiation and carbon monoxide is used as the reducing agent [51]. UCl_5 is then conveniently obtained by metathesis of UF_5 and BCl_3 [52]. UCl_6 can also be obtained by an analogous metathesis starting from UF_6 . However, we encountered some unknown fluoride impurities in the UCl_6 produced with this method [53]. UF_6 can be synthesized from uranium

metal and ClF_3 , or by fluorination of UF_4 , according to the literature [41, 54].

Based on the syntheses described above, several crystal structures of the binary uranium and thorium halides were determined to a higher precision. Moreover, hitherto unknown modifications of some halides were obtained which will be reported in detail elsewhere and will be described only briefly here.

Through recrystallization of UBr_5 from liquid bromine at 75°C , black-brown single crystals of the previously unknown modification $\gamma\text{-UBr}_5$ were obtained and characterized by single crystal X-ray diffraction. $\gamma\text{-UBr}_5$ crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $a=10.4042(6)$, $b=11.1643(7)$, $c=12.2948(7)$ Å, $\alpha=68.344(2)^\circ$, $\beta=69.642(2)^\circ$, $\gamma=89.529(2)^\circ$, $V=1232.5(1)$ Å³ and $Z=2$. Moreover, $\gamma\text{-UBr}_5$ forms U_2Br_{10} dimers (Figure 6), similar to $\alpha\text{-UBr}_5$ which crystallizes in the $\beta\text{-UCl}_5$ structure type [52, 55]. Further details regarding $\gamma\text{-UBr}_5$ will be reported elsewhere. The structure of $\beta\text{-UBr}_5$, however, remains unclear [52].

The crystal structures of UBr_4 and UI_3 had been previously based “only” on powder neutron and X-ray diffraction data [56–59]. Single crystals, obtained directly from the syntheses described above, led to significantly improved structural models for both compounds. UBr_4 crystallizes in the monoclinic space group $C2/m$ with $a=11.008(2)$, $b=8.795(2)$, $c=7.018(1)$ Å, $\beta=94.85(3)^\circ$, $V=677.0(2)$ Å³ and $Z=4$. Further details on the structure will be reported elsewhere. UI_3 crystallizes in the orthorhombic space group $Cmcm$ with $a=4.3208(9)$, $b=13.923(3)$, $c=9.923(2)$ Å, $V=596.9(2)$ Å³ and $Z=4$ [44]. Both compounds form layer structures (Figures 7 and 8).

Reactions of uranium halides with liquid ammonia

Few reactions of uranium halides with ammonia have been previously investigated. UF_6 was reported to react to UF_5 and NH_4UF_5 with ammonia based on observed colors and elemental analyses [29, 30]. UF_4 was said to be insoluble in liquid ammonia but to form a blue-green ammoniate with 4.2–4.6 molecules of NH_3 per UF_4 unit at 10 bars of pressure [31, 34]. The ammonolysis reactions of UCl_4 and UBr_4 have been studied particularly in a wide range of temperatures with liquid and gaseous ammonia by means of thermal and elemental analyses, as well as Debye-Scherrer X-ray diffraction. However, no structural analyses on the products of these reactions have been undertaken. Depending on the exact conditions, the existence of the ammoniates $\text{UCl}_4 \cdot 8\text{NH}_3$, $\text{UCl}_4 \cdot 10\text{NH}_3$, $\text{UBr}_4 \cdot 10\text{NH}_3$,

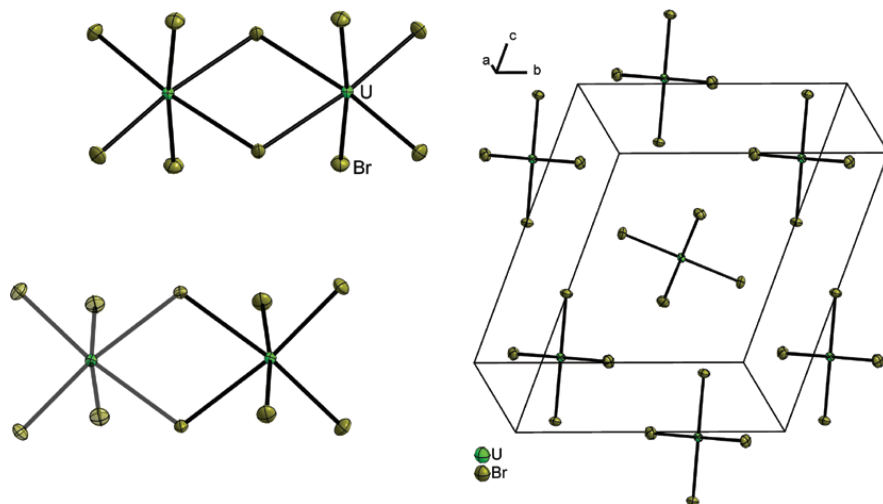


Fig. 6: Crystal structure of $\gamma\text{-UBr}_5$. Displacement parameters with 70% probability level at 123 K.

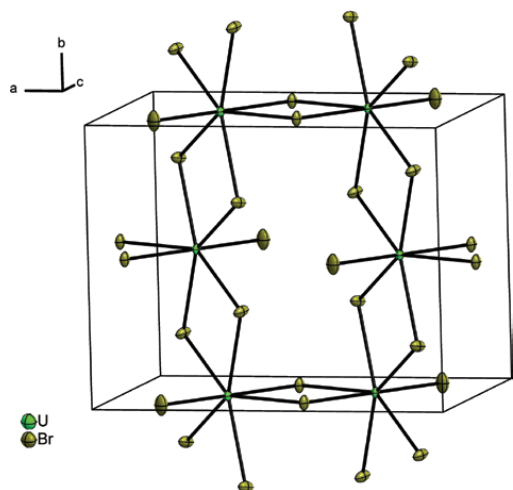


Fig. 7: Crystal structure of UBr_4 . Displacement parameters with 70% probability level at 100 K.

and $\text{UI}_4 \cdot 10\text{NH}_3$ (at 20 °C), $\text{UCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ (at up to 180 °C), $\text{UI}_4 \cdot (4-5)\text{NH}_3$ (150–200 °C), $\text{UBr}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, and $\text{UBr}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, amongst others, was deduced from previous experiments [23, 31, 32, 35–38, 60–62]. Above 200 °C, instability of these ammoniates towards ammonolysis was observed, and reflections in the powder X-ray diffraction patterns were interpreted as those of amides, amide halides, imide halides, nitride halides and nitrides. After extraction of the insoluble, heat-treated products with liquid ammonia,

small amounts of ammonium halides were noticed. Minor ammonolysis with the formation of NH_4Cl was observed even at –78 °C [60].

Beside the uranium(IV) halides, the ammonolysis reactions of UCl_3 and UBr_3 have also been studied [33, 35, 63]. The ammonia content in the ammoniates was observed to be remarkably independent of the ammonia pressure and temperature. $\text{UCl}_3 \cdot 7\text{NH}_3$ was found to be the product in reactions carried out at room temperature with one bar of

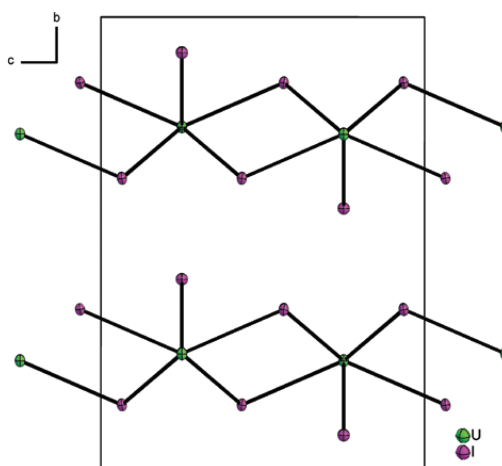


Fig. 8: Crystal structure of UI_3 . Displacement parameters with 70% probability level at 100 K.

gaseous NH_3 as well as with liquid ammonia at 10 bar. Even in a reaction at a temperature close to the melting point of ammonia at -78°C no additional uptake of ammonia was observed [63]. Additionally, the recovery of UCl_3 and UBr_3 , albeit impure due to ammonolysis products, was reported when the ammoniates were heated above 300°C [33, 63]. We therefore, concluded from these previous experiments that the interaction between ammonia and uranium(III) is weaker than in the amines of the uranium tetrahalides. UBr_3 , as well as UBr_4 , have been reported to react strongly reducing in liquid ammonia, and form green solutions upon reaction with potassium amide [64]. The green color was attributed to a mixture of the yellow potassium amide solution with blue solvated electrons. However, in regard to UBr_4 , we deem this report quite doubtful.

Ammonolysis of the ammoniates of UCl_4 was also expedited by adding KNH_2 to a suspension in liquid NH_3 . The complex salts $\text{K}_2[\text{U}(\text{NH}_3)_3]$ and $\text{K}_4[\text{U}(\text{NH}_3)_4]$ were described as products. The addition of NaNH_2 reportedly led to the polymerization product $\text{U}(\text{NH}_2)_2$ [39]. The reaction of potassium with UBr_3 or UBr_4 in liquid ammonia led to an unknown, insoluble dark gray precipitate [1]. The synthesis of UN by reaction of UI_3 with sodium was reported as a convenient method for the production of fast breeder reactor fuels [65].

Often, contradictory results have been reported, which in hindsight is not surprising, regarding the variety of compounds existing in equilibria. Partial ammonolysis has been shown to occur at low temperatures in liquid ammonia. However, though this circumstance has been observed in several previous studies it was not always the case. Differences in sample preparation, and manipulation of samples under ammonia atmospheres versus inert gas atmospheres or under vacuum, may have influenced reaction equilibria. Furthermore, the preparation of pure uranium halides was, and still is, a challenge [32, 40]. We conclude, therefore, that many of the reported compounds were actually heterogeneous mixtures of products that only appeared to have a particular elemental composition due to the averaging nature of the applied analytical technique. Still, many results, for example the decaammoniates of UBr_4 and UI_4 , seem to be very reasonable.

To further explore the reactivity of the uranium halides towards ammonia, we began with an investigation of the neat reactions of each halide with ammonia. Beside reactions carried out in Schlenk tubes in the liquid range of ammonia under normal pressure (-78 to -33°C), we also used flame-sealed glass ampoules, so-called “bomb tubes”, in order to investigate these reactions at temperatures of up to $+40^\circ\text{C}$ and under elevated pressures (up

to about 15 bar) [18]. All reactions were conducted under the exclusion of moisture and air by filling an appropriate glass vessel with starting material in an inert-atmosphere glovebox. The glass vessels were then transferred to a special Schlenk line where ammonia could be condensed onto the starting materials at low temperatures. This procedure allowed each reaction to begin slowly by first reacting the starting materials with gaseous ammonia at lower temperatures. The reactions and their products will only be reported briefly in the following text. Further details will be described elsewhere.

Ammoniates of the uranium trihalides

Uranium triiodide, which is black, becomes brown upon contact with gaseous ammonia and dissolves at -78°C to form a red-brown solution. At room temperature and above, a solution showing the alexandrite effect was obtained. It is dark green under natural light, or under the light of a white LED lamp, and red-brown under fluorescent light – an effect often encountered in the chemistry of uranium (e.g. Figures 3 and 9). Such color changes are known for minerals like alexandrite, and are attributed to relatively narrow-banded absorption maxima in the yellow region of the visible light spectrum in combination with the spectral characteristics of different light sources and the sensitivity of the human eye. The effect is independent from dichroism or fluorescence [66, 67].

UI_3 exhibits good solubility in liquid ammonia. Twenty milligram of the compound were dissolved in about 0.3 mL NH_3 and could not be crystallized from solution even at temperatures as low as -40°C . However, after storing a suspension of the undissolved brown solid and red-brown solution at -40°C for 2 weeks, we were able to isolate green rods of $[\text{U}(\text{NH}_3)_9]\text{I}_3 \cdot 13\text{NH}_3$ and characterize them using single crystal X-ray diffraction. The compound crystallizes in the orthorhombic space group $Pnma$ with $a=21.559(4)$, $b=15.843(3)$, $c=10.607(2)$ Å, $V=3623(1)$ Å³ and $Z=4$. It is the iodide of the nonaammine uranium(III) complex (Figure 10), which crystallizes with 13 molecules of ammonia of crystallization. The coordination sphere of the uranium atom is a trifold capped trigonal prism.

UCl_3 and UBr_3 react exothermically with ammonia leading to enormous increases in volume of the solids. The products formed seem to be largely insoluble in NH_3 . However, prolonged storage of the reaction mixture containing UBr_3 at -36°C for about 2 years resulted in single crystals of $[\text{U}(\text{NH}_3)_9]\text{Br}_3$ just large enough for structure determination. Crystal growth was not significantly faster at $+40^\circ\text{C}$.

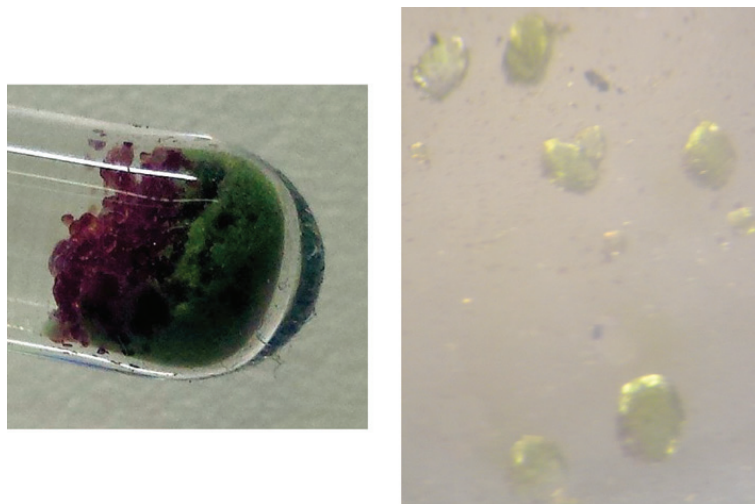


Fig. 9: Ruby-red crystals of $[\text{U}(\text{NH}_3)_{10}]\text{Br}_4 \cdot 8\text{NH}_3$ under LED light (left) and under daylight (right). The green crystals are $[\text{U}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_9]\text{Br}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.

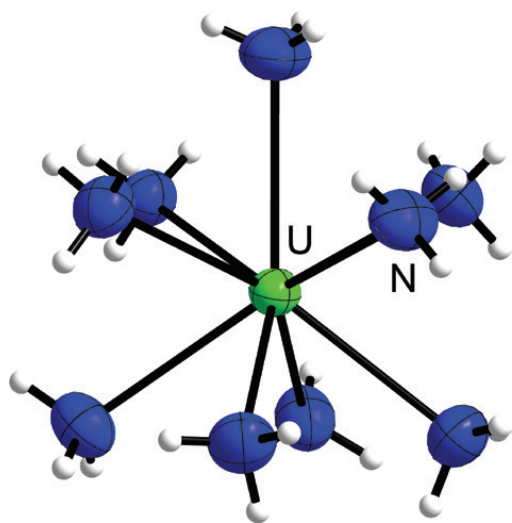


Fig. 10: Crystal structure of the $[\text{U}(\text{NH}_3)_9]^{3+}$ cation. Displacement parameters with 70% probability level at 100 K. Hydrogen atoms are shown isotropic with arbitrary radii.

The reaction product of UCl_3 with ammonia is less soluble in liquid ammonia than the bromide. Therefore, even after storing the reaction mixture for 2 years at room temperature, only a microcrystalline powder was obtained. A lucky coincidence finally showed that UCl_3 and UBr_3 form isotypic compounds when reacted

with ammonia, and that their structures and ammonia content remain unchanged in a temperature range of $-40\text{ }^\circ\text{C}$ to $+40\text{ }^\circ\text{C}$, as was indicated by previous reports [33]. After reacting UCl_4 and UBr_4 , respectively, with three equivalents of LiNH_2 in a bomb tube at room temperature, a brown powder precipitated along with small amounts of orange-brown and green columns of $[\text{U}(\text{NH}_3)_9]\text{Cl}_3$ (Figure 11) and $[\text{U}(\text{NH}_3)_9]\text{Br}_3$, respectively

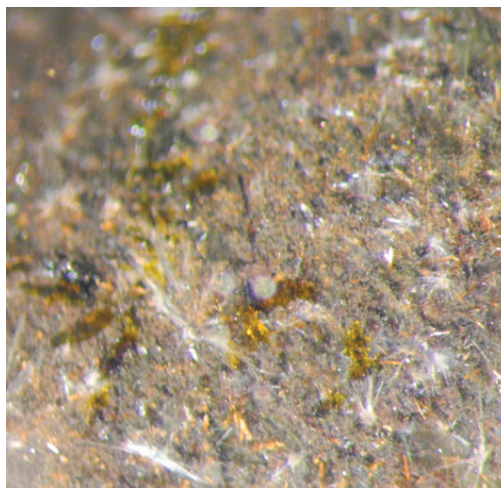


Fig. 11: Crystals of $[\text{U}(\text{NH}_3)_9]\text{Cl}_3$ (clear orange-brown) with various byproducts in the background.

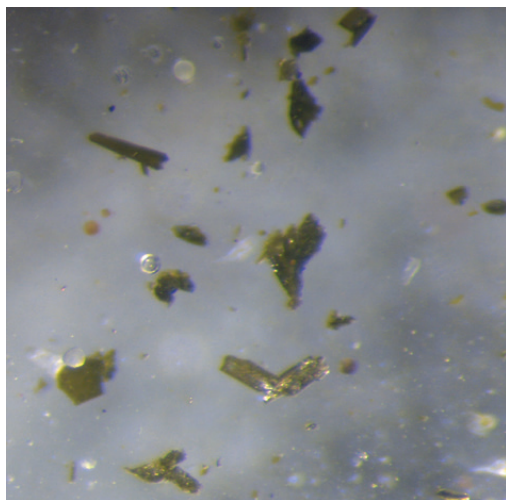


Fig. 12: Crystals of $[U(NH_3)_9]Br_3$.

(Figure 12). Presumably, residual lithium from the synthesis of the amide reduced a fraction of the tetrahalides. Both compounds crystallize isotypically in the hexagonal space group $P6_3/m$ with $a=25.250(4)$, $c=7.6271(15)$ Å, $V=4211.2(12)$ Å³ and $Z=4$ for the chloride and $a=25.859(4)$, $c=7.8397(16)$ Å, $V=4540.0(16)$ Å³ and $Z=4$ for the bromide (Figure 13). It is worth noting that only the bulk powder of the bromide shows the alexandrite effect, similar to $[U(NH_3)_9]I_3 \cdot 13NH_3$, whereas the isotypic chloride is green independent of the light source.

UF_3 showed such low solubility in ammonia that even up to temperatures of +40 °C no optical change was observed in the bomb tube. After the evaporation of ammonia, UF_3 was recovered. This result is consistent with previous reports [31].

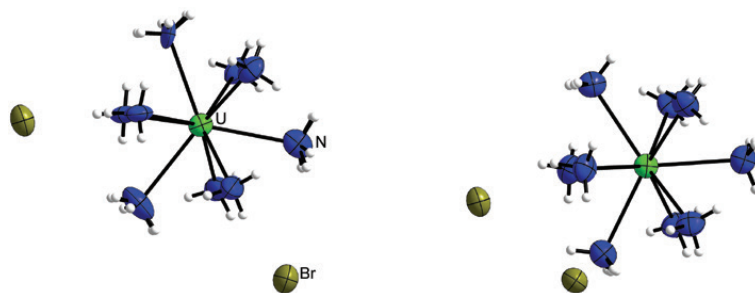


Fig. 13: Crystal structure of $[U(NH_3)_9]Br_3$. Displacement parameters with 70% probability level at 100 K. Hydrogen atoms are shown isotropic with arbitrary radii.

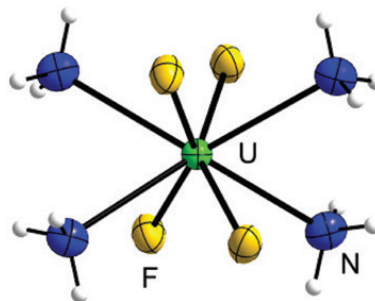


Fig. 14: The $[UF_4(NH_3)_4]$ -molecule in $[U(NH_3)_4F_4] \cdot NH_3$. Displacement parameters with 70% probability level at 123 K. Hydrogen atoms are shown isotropic with arbitrary radii.

Ammoniates of the uranium tetrahalides

The reaction of UF_4 with liquid ammonia gave emerald green crystals of $[UF_4(NH_3)_4] \cdot NH_3$. The cation is surrounded by a bisphenoid made up of four fluoride anions and four ammine ligands (Figure 14) [68].

In a concentrated solution of beryllium dichloride (sic!) in liquid ammonia at room temperature, UF_4 reacted with NH_3 to form crystals of $[UF_4(NH_3)_4]_n$ – completely free of ammonia of crystallization – next to the monoammoniate $[UF_4(NH_3)_4] \cdot NH_3$, described before (Figure 15, right). Here, cyclic tetramers, $[UF_4(NH_3)_4]_4$, are formed (Figure 15, left). The compound crystallizes in the tetragonal space group $I4_2m$ with $a=11.073(2)$, $c=11.708(2)$, $V=1435.4(5)$ and $Z=2$ at $T=100$ K.

Since solutions of beryllium chloride in ammonia can form two liquid phases, we suspect that in the higher-concentrated phase the concentration of free NH_3 is so low that $[UF_4(NH_3)_4]_4$ is observed instead of the ammoniate of its monomer.

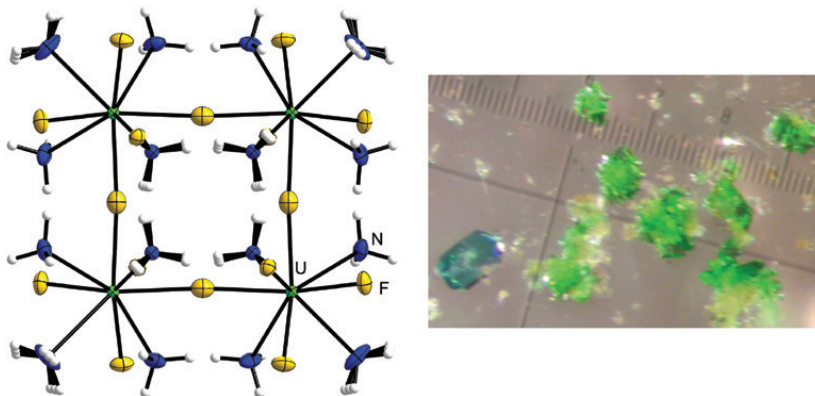


Fig. 15: Left picture: The $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4]_4^-$ -molecule. Displacement parameters with 70% probability level at 100 K. Hydrogen atoms are shown isotropic with arbitrary radii. Right picture: Crystals of $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4]$ (bright green) next to $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$ (left emerald green crystal).

UCl_4 reacts exothermally with gaseous ammonia and immediately loses its intense green color and increases its volume, when placed in liquid ammonia [60]. Reactions at -33°C and below lead to suspensions of a rose-colored powder which appears gray in daylight – an alexandrite effect as described above. The solution above the solid is colorless. Upon removing the excess solvent, the rose-colored powder quickly becomes green. After several extractions with NH_3 , we detected only small amounts of NH_4Cl and an X-ray-amorphous U(IV) compound. IR spectra hint towards the presence of amide ions in this product. However, while the substance is still poorly characterized, we assume that an ammonolysis reaction occurs, similar to the reaction we describe below for UBr_4 . Therefore, a mixture of an ammine complex and an amidoammine complex could be expected to be the result.

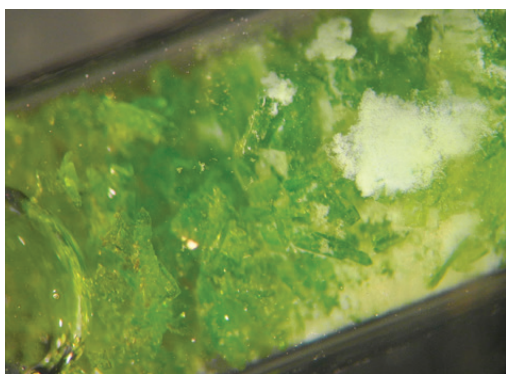


Fig. 16: Crystals of $[\text{UCl}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ beside a colorless precipitate.

When the reaction was carried out in a bomb tube, at room temperature, large, pale green plates of $[\text{UCl}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ were obtained (Figure 16). The compound crystallizes in the orthorhombic space group $Pnma$ with $a = 8.1305(1)$, $b = 14.2142(3)$, $c = 16.4839(3)$ Å, $V = 1905.02(6)$ Å³ and $Z = 4$ at $T = 100$ K. The uranium atom shows a coordination sphere best described as a trifold capped trigonal prism (Figure 17).

Like UCl_4 , UBr_4 already reacts with gaseous ammonia. The volume of the solid increases and UBr_4 loses its color. A

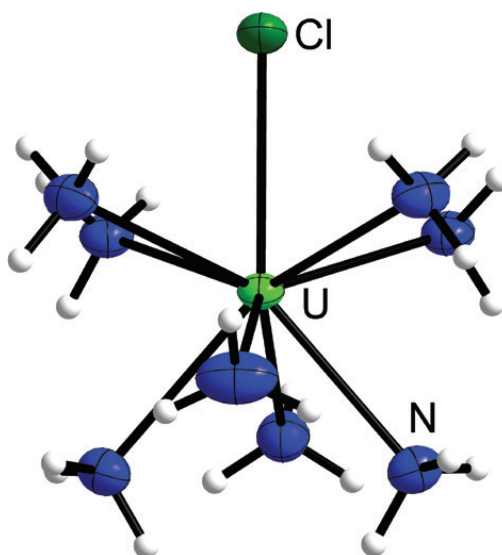


Fig. 17: The $[\text{UCl}(\text{NH}_3)_8]^{3+}$ -cation in $[\text{UCl}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. Displacement parameters with 70% probability level at 100 K. Hydrogen atoms are shown isotropic with arbitrary radii.

colorless smoke – likely out of NH_4Br – is observed during the process. At -40°C , a suspension is obtained that contains, depending on the light source, a rose-colored powder or a gray powder. The solution above the solid appeared weakly greenish, leading to the assumption that UBr_4 is better soluble in ammonia when compared to UF_4 and UCl_4 . In a bomb tube at room temperature, however, we obtained a heterogenic mixture of green and ruby-red crystals (Figure 9). Under white LED light the ruby-red crystals appear pale brown-green.

These ruby-red crystals consist of the compound decaammine uranium(IV) bromide – ammoniate (1/8), $[\text{U}(\text{NH}_3)_{10}]\text{Br}_4 \cdot 8\text{NH}_3$, which crystallized in the orthorhombic space group $Pbca$ with $a=15.3647(2)$, $b=19.2057(2)$, $c=19.8586(2)$ Å, $V=5860.1(1)$ Å³ and $Z=8$. The uranium atom within the complex is coordinated by ammonia ligands in the shape of a double-capped square antiprism (Figure 18).

The green crystals (Figure 19) consist of the compound $[\text{U}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, which is likely formed by the deprotonation of the decaammine complex and the loss of one ammine ligand (equation 4). Microcrystalline NH_4Br was observed through powder X-ray diffraction after evaporation of the solvent. The remaining solid appeared amorphous as shown by X-ray diffraction.

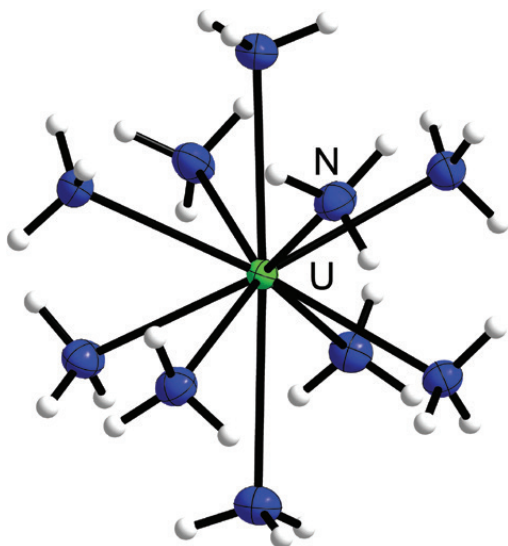
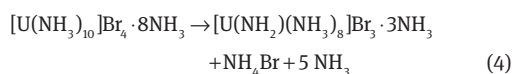


Fig. 18: Left: The $[\text{U}(\text{NH}_3)_{10}]^{4+}$ cation in $[\text{U}(\text{NH}_3)_{10}]\text{Br}_4 \cdot 8\text{NH}_3$. Displacement parameters with 70% probability level at 100 K. Hydrogen atoms are shown isotropic with arbitrary radii.

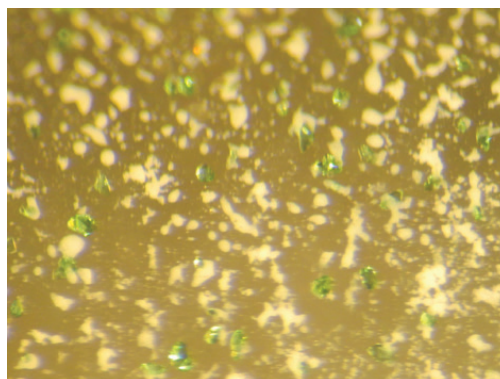


Fig. 19: Green crystals of $[\text{U}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ beside a colorless precipitate (probably $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{NH}_3$).

$[\text{U}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $a=7.3229(2)$, $b=9.1396(2)$, $c=16.0599(4)$ Å, $\alpha=79.720(2)^\circ$, $\beta=86.180(2)^\circ$, $\gamma=69.279(2)^\circ$, $V=989.19(4)$ Å³ and $Z=2$. As for the chlorido complex described above, the coordination sphere around the U atom is a trifold-capped trigonal prism (Figure 20). From the single crystal X-ray experiment, the presence of the amido ligand is undoubtedly clear. On the one hand, the U–N distance of $2.207(3)$ Å is significantly shorter in comparison to U–N_{ammine} distances (circa 2.5–2.9 Å). On the other, the positions of both protons of the amide anion could be extracted from the Fourier map.

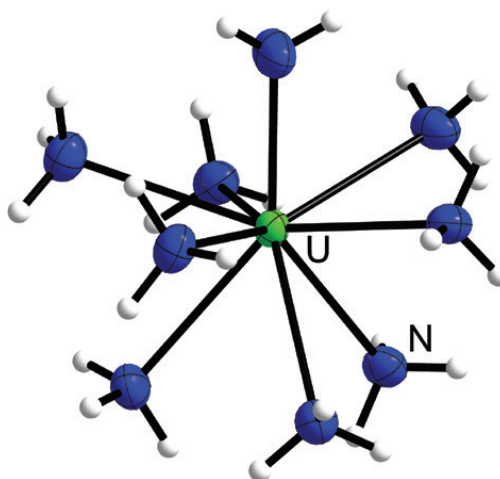


Fig. 20: Left: The $[\text{U}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_8]^{3+}$ cation in $[\text{U}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. Displacement parameters with 70% probability level at 123 K. Hydrogen atoms are shown isotropic with arbitrary radii.

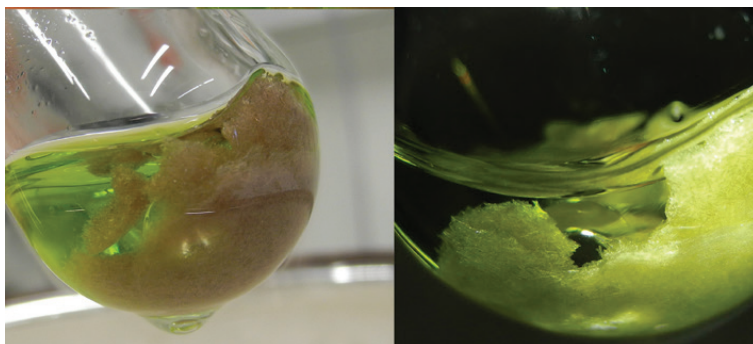


Fig. 21: $[\text{U}(\text{NH}_3)_{10}]_4 \cdot 17.37(2)\text{NH}_3$ under fluorescent light (left) and under the light of a white LED (right).

Uranium tetraiodide, UI_4 , dissolves well in ammonia even at $-78\text{ }^\circ\text{C}$ and forms a green solution. At this temperature, plate-like crystals can be obtained from oversaturated solutions. These exhibit an alexandrite effect and appear rose-colored under fluorescent light and green under natural light, or the light of a white LED (Figure 21).

Similar to UBr_4 , a decaammine complex of uranium(IV) is obtained in this reaction. The coordination polyhedron resembles a bifold-capped square antiprism. The compound contains a large amount of ammonia of crystallization which is likely due to the low crystallization

temperature. $[\text{U}(\text{NH}_3)_{10}]_4 \cdot 17.37(2)\text{NH}_3$ crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $a=11.1342(3)$, $b=12.0416(3)$, $c=18.5378(5)\text{ \AA}$, $\alpha=86.310(2)^\circ$, $\beta=75.503(2)^\circ$, $\gamma=69.054(2)^\circ$, $V=2246.4(1)\text{ \AA}^3$ and $Z=2$ (Figure 22).

Warming of these crystals in liquid ammonia to $-40\text{ }^\circ\text{C}$ leads to their decomposition and dissolution. However, dark green, rod-shaped crystals of the non-ammoniate of the decaammine complex grew in this warmed solution which do not show an alexandrite effect. $[\text{U}(\text{NH}_3)_{10}]_4 \cdot 9\text{NH}_3$ crystallizes in the tetragonal space group $P4/n$ with $a=12.965(2)$, $c=9.645(2)\text{ \AA}$, $V=1621.3(5)\text{ \AA}^3$ and $Z=2$ (Figure 23). In contrast to the

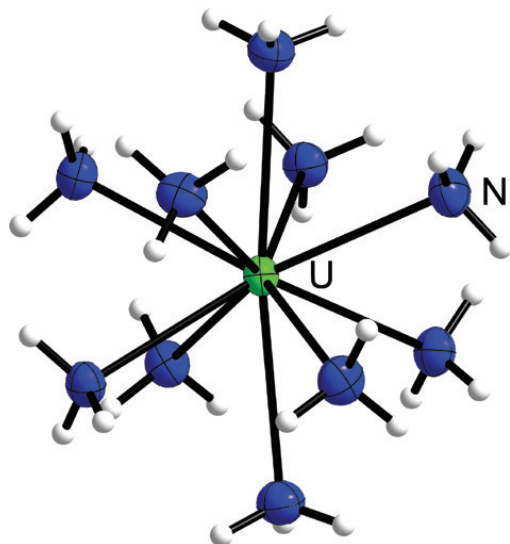


Fig. 22: Left: The $[\text{U}(\text{NH}_3)_{10}]^{4+}$ cation in $[\text{U}(\text{NH}_3)_{10}]_4 \cdot 17.37(2)\text{NH}_3$. Displacement parameters with 70% probability level at 100 K. Hydrogen atoms are shown isotropic with arbitrary radii.

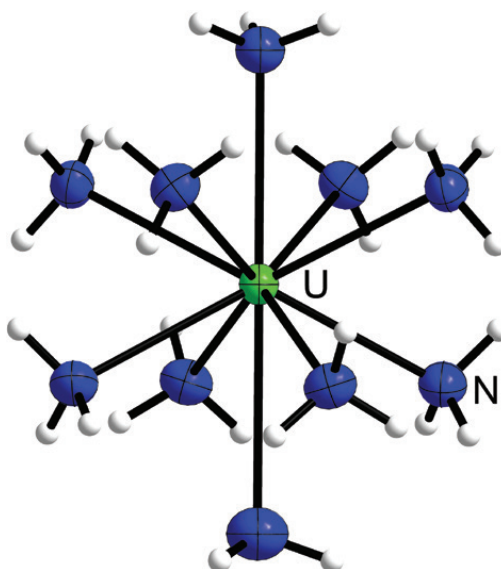


Fig. 23: Left: The $[\text{U}(\text{NH}_3)_{10}]^{4+}$ cation in $[\text{U}(\text{NH}_3)_{10}]_4 \cdot 9\text{NH}_3$. Displacement parameters with 70% probability level at 100 K. Hydrogen atoms are shown isotropic with arbitrary radii.

other two decaammine complexes described above, the apical ammine ligands show an N-U-N angle of 180° . This obviously changes the ligand field in such a way that an alexandrite effect no longer occurs.

Reactions of the uranium pentahalides

For uranium in its +5 oxidation state, only the halides from F to Br are currently known [55, 69–74]. UF_5 was reacted with ammonia in a bomb tube at room temperature. It already reacts upon contact with gaseous ammonia. After a couple weeks, crystals of $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$ (see above) had grown. After the evaporation of NH_3 , a powder X-ray pattern was obtained which corresponds to $(\text{NH}_4)_7\text{U}_6\text{F}_{31}$ [75]. The crystal structure of the compound, which may also be described as $7\text{NH}_4\text{F} \cdot 6\text{UF}_4$, is still unknown. The products of the reaction imply that UF_5 is reduced by NH_3 at room temperature according to equation 5.



We investigated the reactions of UCl_5 and UBr_5 with ammonia at -40°C as well as at room temperature. As was expected from our experiments with the uranium(IV) halides with ammonia, UBr_5 and UCl_5 immediately react upon contact with gaseous NH_3 , and the two almost black starting materials become yellow (Figure 24). A yellow-green suspension forms, and at the beginning of the reaction, some gas evolves, which we presume to be N_2 .

After approximately 1 week of crystallization time at -40°C , large, green, column-shaped crystals were obtained from the reaction of UBr_5 with ammonia. The crystals were embedded in a yellow, X-ray amorphous powder. The product of the reaction of UCl_5 with NH_3 did not crystallize under these conditions, even after several

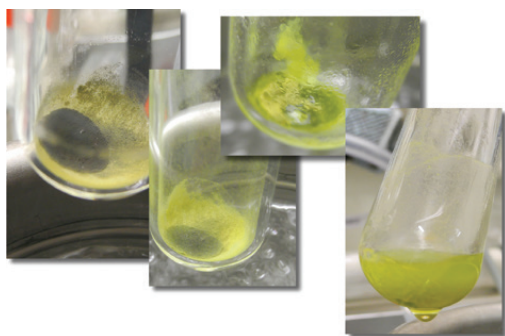


Fig. 24: Images of the reaction of UBr_5 with gaseous and liquid ammonia.

months. However, reaction in bomb tubes at room temperature also produced green, column-shaped crystals immersed in a yellow powder. After the evaporation of NH_3 the only remaining microcrystalline solids were characterized as NH_4Cl and NH_4Br , respectively. The identity of the yellow powders is still unknown. X-ray diffraction performed on both samples of the green, column-shaped crystals showed them to consist of quite similar compounds.

UCl_5 forms a mixed-valency ammoniate with the composition $\text{U}_3\text{N}_{27}\text{H}_{75}\text{Cl}_8$ which crystallizes in space group $P\bar{1}$ with $a=9.050(2)$, $b=9.281(2)$, $c=26.862(5)$ Å, $\alpha=84.77(3)^\circ$, $\beta=80.65(3)^\circ$, $\gamma=80.53(3)^\circ$, $V=2191.0(8)$ Å³ and $Z=2$. The compound is the hexaammoniate of the chloride of a linear, trinuclear uranium complex cation. The product of the reaction of UBr_5 and NH_3 forms a higher ammoniate as it was crystallized at a lower temperature. The compound obtained is similar to the chloride with the composition $\text{U}_3\text{N}_{50}\text{H}_{144}\text{Br}_8$. It crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $a=11.832(2)$, $b=17.574(4)$, $c=19.079(4)$ Å, $\alpha=99.59(3)^\circ$, $\beta=91.46(3)^\circ$, $\gamma=101.31(3)^\circ$, $V=3829(1)$ Å³ and $Z=2$.

We were able to separate several crystals from the surrounding yellow powder under liquid ammonia at low temperature.

However, these crystals again decompose under liquid ammonia to form a greenish-yellow powder. After storing this product mixture for 1 year at -40°C , yellowish crystals of $[\text{U}(\text{NH}_3)_{10}]_4\text{Br}_4 \cdot 9\text{NH}_3$ were obtained. This yellow product is possibly the same compound as the yellow precipitate observed at the beginning of the reaction. The compound crystallizes isotypic to the iodide described above, in space group $P4/n$ with $a=12.603(2)$, $c=9.240(2)$ Å, $V=1467.9(5)$ Å³ and $Z=2$.

Based on these observations, we assume U(V) to disproportionate to U(IV) and U(VI) in ammonia, as it occurs in the aqueous chemistry of U(V). The U(VI) species formed appears to be unstable in NH_3 and to be slowly reduced. The compounds described above emerge as intermediates. Their formation may be described using equations 6 and 7.



Reactions of the uranium hexahalides

UF_6 reacts quite violently with liquid ammonia at -78°C giving rise to the formation of nitrogen gas [29, 30].

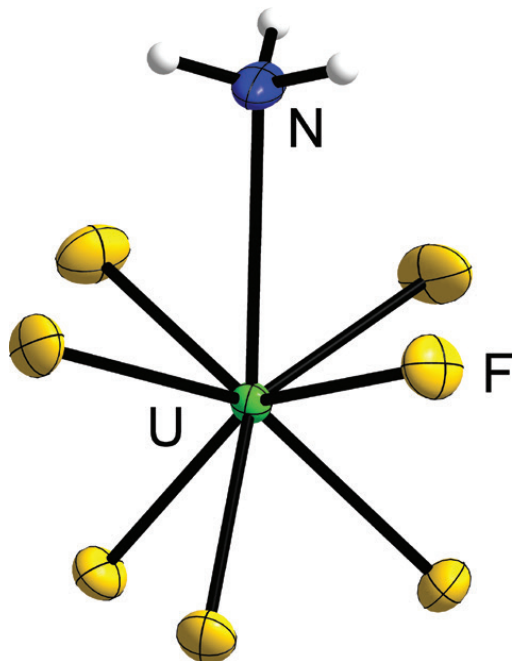


Fig. 25: The $[\text{UF}_7(\text{NH}_3)]^{3-}$ -anion in $(\text{NH}_4)_2(\text{N}_2\text{H}_7)[\text{UF}_7(\text{NH}_3)]$. Displacement parameters with 70% probability level at 123 K. Hydrogen atoms are shown isotropic with arbitrary radii.

The resulting solution becomes greenish, indicating a reduction to U(IV). After several weeks of crystallization, signal-green crystals of $(\text{NH}_4)_2(\text{N}_2\text{H}_7)[\text{UF}_7(\text{NH}_3)]$ and emerald-green crystals of $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$ were obtained and were characterized by single-crystal X-ray diffraction [68]. The first compound contains the $[\text{UF}_7(\text{NH}_3)]^{3-}$ anion, which shows an unusual coordination sphere of the U atom that is best described as a bifold-capped trigonal prism (Figure 25).

We successfully elucidated the products of the reaction of UF_6 with NH_3 . The existence of the anionic complex tempted us to investigate the reaction of UF_4 with other fluorides in liquid ammonia, as we expected the production of the same anion, thus leading to an activation of often insoluble fluorides with a fluoride-ion acceptor [76]. Surprisingly, attempts to obtain this compound from UF_4 and NH_4F in ammonia at room temperature were unsuccessful but instead lead to the formation of the known compound $(\text{NH}_4)_4\text{UF}_8$ [77]. The crystal structure of its anion is shown in Figure 26.

As of yet, we obtained the second known U(VI) halide, UCl_6 , only contaminated with fluoride ions, which originate from the metathesis reaction of UF_6 with BCl_3 [53]. In the reactions of this impure UCl_6 with liquid NH_3 we

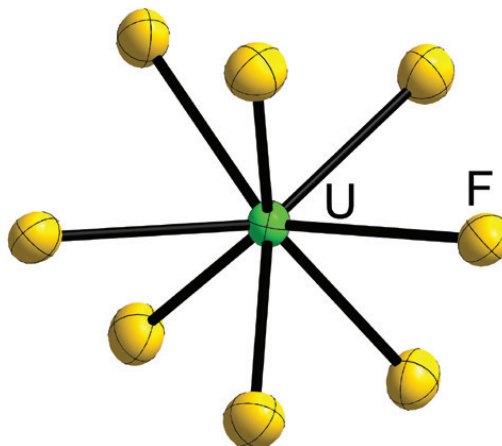


Fig. 26: The $[\text{UF}_8]^{4-}$ -anion in $(\text{NH}_4)_4[\text{UF}_8]$. Displacement parameters with 70% probability level at 100 K. Hydrogen atoms are shown isotropic with arbitrary radii.

observed the formation of very small and yellow needle-shaped crystals along with the growth of large green rods (Figure 27). So far, we were unable to determine the crystal structure of the yellow needles. The green rods, however, crystallized at 30 °C, turned out to be $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 1.5\text{NH}_3$ (Figure 27). Additionally, crystals of $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{NH}_3$ were obtained [78]. Obviously, reduction of U(VI) to U(IV) occurs and the hard fluoride ions coordinate to the hard U(IV) atom according to the Pearson concept. The fluoride ion concentration seemed to be small enough to prevent the formation of $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4]$, but rather the formation of $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]^{3+}$ occurred. $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 1.5\text{NH}_3$ crystallizes in the monoclinic space group $C2/c$ with $a = 31.597(6)$, $b = 9.213(2)$, $c = 12.104(2)$ Å, $\beta = 108.92(3)^\circ$, $V = 3333(1)$ Å³ and $Z = 8$. A similar compound, only with a higher content of ammonia of crystallization, was obtained in the reaction of UF_4 with TiCl_3 at -40 °C. In this reaction, the presence of Ti(III) ensures the necessarily low concentration of fluoride ions in solution [79].

Reactions of uranium halides with inorganic amides in liquid ammonia

As described above, we encountered an amido complex as a byproduct of the ammonolysis reaction of UBr_4 with neutral ammonia. We therefore set out to explore if this reaction could be promoted by the use of alkali metal amides in order to obtain uranium amides, imides or nitrides.

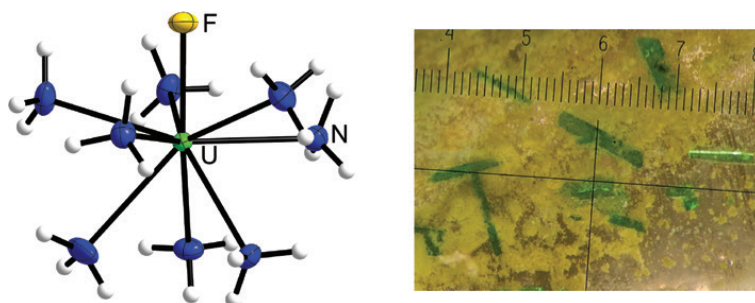


Fig. 27: Left: Green crystals of $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 1.5\text{NH}_3$ and unknown yellow needles. Right: The $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]^{3+}$ cation of $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 1.5\text{NH}_3$. Displacement parameters with 70% probability level at 100 K. Hydrogen atoms are shown isotropic with arbitrary radii.

First, the U(IV) halides were reacted in various ratios with alkali metal amides in liquid ammonia using bomb tubes as the reaction vessels. The solubility of the alkali metal amides in ammonia increases from LiNH_2 to RbNH_2 [80–83]; LiNH_2 is hardly soluble in contrast to RbNH_2 and CsNH_2 which are both easily soluble. Therefore, besides taking into account the different starting ratios of $\text{MNH}_2:\text{UX}_4$, one must also be aware of the differences in concentration of the dissolved alkali metal amides. This complex situation becomes even more complicated when the bomb tube technique is employed, which itself leads to locally different concentrations of reactant species. We avoided mixing the starting materials by grinding them together since a mixture of CsNH_2 and UCl_4 ignited inside a glovebox with the use of this technique. Therefore, a variety of compounds were encountered, as can be seen in Figure 28, which showcases a typical result of such reactions.

Due to these circumstances, our X-ray structure investigations merely show, which compounds crystallize well

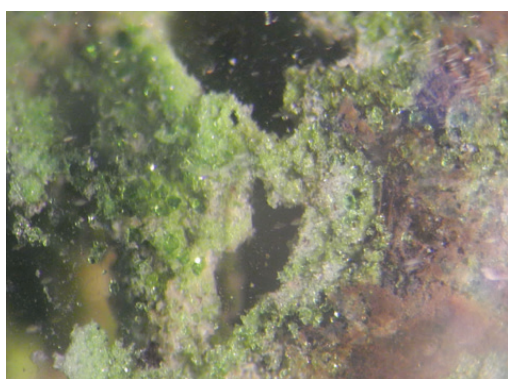


Fig. 28: Inhomogenous product of the reaction of UBr_4 and KNH_2 inside a bomb tube with ammonia.

and/or are more robust towards the temperature and pressure changes that occur when the bomb tubes are opened for crystal preparation. Cooling below the boiling point of ammonia is of course necessary for this purpose. Therefore, the reaction conditions described should not be interpreted as firm instructions for the synthesis of the compounds presented here. Still, despite these difficulties, we have gained a much deeper insight into this area of chemistry and the variety of obtainable compounds. Additionally, the preferred types of structural motives were revealed.

Reactions of uranium halides with low concentrations of alkali metal amides

At low concentrations of alkali metal amides, when 0.1 to one equivalent of MNH_2 was added to the uranium(IV) halides in liquid ammonia, green crystals were usually obtained along with a dark-brown precipitate that was amorphous to X-ray diffraction. In the reaction of UBr_4 with one equivalent of KNH_2 , the amido complex $[\text{U}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, which was already encountered in neutral ammonia, crystallized. Interestingly, a large quantity of the ammine complex $[\text{U}(\text{NH}_3)_{10}]\text{Br}_4 \cdot 8\text{NH}_3$ was formed as well (Figure 9, left). Such formation of this ammine complex was not expected under ammonobasic conditions since the protons of ammine ligands are thought to be rather acidic. After the evaporation of ammonia, X-ray patterns of the remaining powders were obtained. These patterns show the presence of NH_4Br , which indicates that the liquid ammonia solutions were no longer ammonobasic but were acidic! It appears that an ammonolysis equilibrium is established in which the brown precipitate plays an important role. We will report upon this behavior in greater detail below.

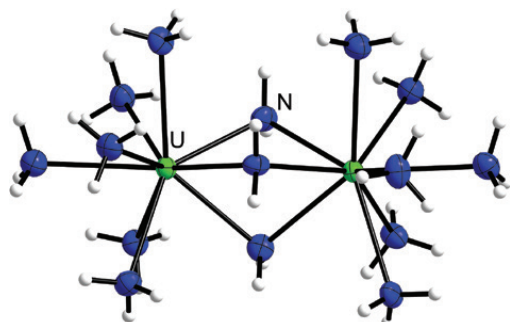


Fig. 29: The $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]^{5+}$ cation in $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_5 \cdot 14\text{NH}_3$. Displacement parameters with 70% probability level at 100 K. Hydrogen atoms are shown isotropic with arbitrary radii.

However, the dominant species produced in these reactions is the newly discovered cationic complex $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]^{5+}$ (Figure 29), which was obtained in the form of several different compounds.

This cation is a dinuclear uranium(IV) complex in which amide anions bridge the uranium atoms. Compared to the mononuclear amide complex described above, ammonolysis progressed and dimerization occurred. After the evaporation of ammonia, the residual powder contained the respective alkali metal halides and the ammonium halides, as shown by powder X-ray diffraction. This dinuclear complex exhibits an interestingly short U(IV)–U(IV) distance that should allow for magnetic interaction. Unfortunately, because all currently known compounds containing this cation are ammoniates which are unstable at room temperature; it is still unclear what happens to the dinuclear cation upon warming. Therefore, we were not able to undertake sensible magnetic measurements of this complex.

Except for the fluoride anion, various ammoniates of all the other halides of this dinuclear cation were obtained under different reaction conditions and with different starting materials (Figure 30).

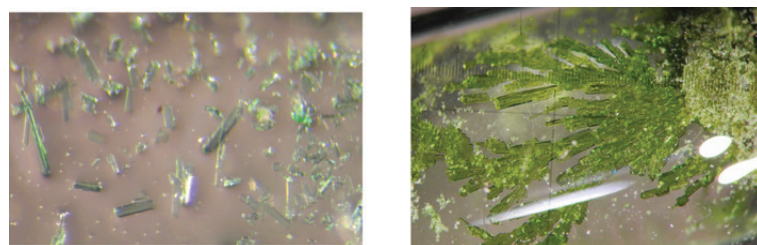


Fig. 30: Left: Crystals of $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_{10} \cdot 8\text{NH}_3$, Right: Crystals of $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_5 \cdot 5.43(2)\text{NH}_3$.

In bomb tubes at room temperature $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_5 \cdot 5.43(2)\text{NH}_3$ was obtained from the reaction of UBr_4 with one equivalent of LiNH_2 or RbNH_2 . At -40°C the higher ammoniate $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_5 \cdot 14\text{NH}_3$ was obtained. In the room temperature reaction of UCl_4 with LiNH_2 or NaNH_2 in NH_3 , the compound $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_{10} \cdot 8\text{NH}_3$ was formed and at -40°C $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_5 \cdot 7.5\text{NH}_3$ was crystallized.

After observing how well $\text{U}(\text{IV})$ dissolves in liquid ammonia, we set out to exploit this property in order to isolate ammonolysis products of low solubility in NH_3 . For this purpose, filtration through glass frits in H-shaped reaction vessels (“H-tubes”) [50] was employed in order to obtain pure products suitable for further analyses. The most soluble alkali metal amide, RbNH_2 , was selected for the reactions because any unreacted RbNH_2 , as well as RbI formed in the reaction, could easily be removed from the product(s) through washing with liquid ammonia. However, because the ammonolysis products proved to be highly soluble in NH_3 , too, almost no precipitates were obtained, when up to four equivalents of the amide was used. Consequently, separation by filtration was not possible. Nevertheless, with one equivalent of RbNH_2 , the compound $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_5 \cdot 13\text{NH}_3$ crystallized at -40°C . Details on these amides will be reported elsewhere.

Reactions of uranium halides with higher concentrations of alkali metal amides

Further experiments were carried out using a uranium(IV) halide:alkali metal amide molar ratio of 1:3. Large amounts of an unidentified brown powder precipitated in which a small amount of orange-brown single crystals were enclosed. Single crystal X-ray diffraction shows further polymerization of the uranium amides in these compounds. The results are so noteworthy that they must be described elsewhere.

From a uranium halide to alkali metal amide molar ratio of 1:4 and onwards, X-ray amorphous brown powders were obtained that appeared quite homogeneous. In reactions with higher contents of the more soluble amides KNH_2 , RbNH_2 and CsNH_2 , the yellow color of the amides dissolved in ammonia appeared. However, even in reactions with a 20-fold excess of the amides, no further reaction was noticed.

The nature of these brown powders is currently being investigated. *Tschirne* and *Naumann* interpreted the precipitate, which they obtained from the reaction of UCl_4 und NaNH_2 , as uranium(IV) diimide, $\text{U}(\text{NH})_2$. In analogous reactions using KNH_2 , these authors reported $\text{K}_4[\text{U}(\text{NH})_4]$ and $\text{K}_2[\text{U}(\text{NH})_3]$ to form based upon the results of elemental analyses [39]. The authors presumed an initial formation of $\text{U}(\text{NH}_2)_4$ which should then react with excess amide, releasing ammonia. A thermal decomposition study showed the decomposition of the presumed tetraamide in a temperature range of -40 to 0 °C with the possible formation of $\text{U}(\text{NH})(\text{NH}_2)$ as an intermediate. Further decomposition of $\text{U}(\text{NH})_2$ at 400 °C resulted in the formation of a nitride having the composition $\text{UN}_{1.65}$. The authors also observed a substantial difference between the reactivities of potassium amidouranates and the uraniumdiimide towards air and sulfuric acid.

We extracted the precipitate of the reaction of UI_3 with a slight excess of RbNH_2 over several days using ammonia in order to remove soluble compounds such as RbI , NH_4I , RbNH_2 and soluble uranium compounds. The fresh powder is highly pyrophoric, which is a property to be expected of a uranium amide or amidouranate, as described above. Annealing under inert gas at 500 °C leads to darkening of the powder and after thermal treatment at 700 °C, reflections in the powder X-ray pattern emerge, which can be assigned to the uranium nitride UN_2 . U_2N_3 is obtained after annealing at 900 °C. We found no evidence pointing towards the presence of RbI or other crystalline phases that would be released if the uranium nitrides would be formed by the decomposition of a rubidium amidouranate present in the initial powder. Therefore, we doubt the formation of $\text{U}(\text{NH})_2$ under the reaction conditions described. Rather, the results of our investigations led us to believe that amide nitrides were obtained, that coincidentally could have a composition, hardly to distinguish from $\text{U}(\text{NH})_2$, like for example $\text{UN}(\text{NH}_2)$. Nevertheless, the powders obtained from this reaction are highly insoluble in liquid ammonia. Even after storing the powders in liquid ammonia at $+40$ °C for several years, no crystals were obtained. We relate this behavior to the possibility of a highly-polymerized structure.

As described in the beginning of this section, a side product is regularly obtained upon the addition of small amounts of amides. This side product cannot be discriminated by eye from the brown powder which precipitates when larger amounts of amides are added. At the end of the reaction, ammonoacidic solutions containing NH_4^+ ions are obtained. We suspect that such insoluble polymers are obtained either by differences of local concentrations or by equilibria in solution. Consequently, these equilibria are shifted to the right due to the insolubility of the products. Therefore, an excess of protons in solution is obtained, rendering the solution ammonoacidic and thus allowing the formation of the described ammine complexes.

We were able to obtain additional information regarding the reactions of uranium halides with alkali metal amides in ammonia for the case of UI_3 . We expected that deprotonation would directly yield uranium(III) nitride [65]. Surprisingly, though, a reaction occurred which we deemed highly unlikely [64]. When solutions of UI_3 in liquid ammonia and RbNH_2 (3 equivalents) are mixed, the solution immediately turns dark blue. The dark blue color is the same as that observed for metals dissolved in ammonia, i.e. solvated electrons are seemingly present (Figure 31). A black powder precipitates and a strong

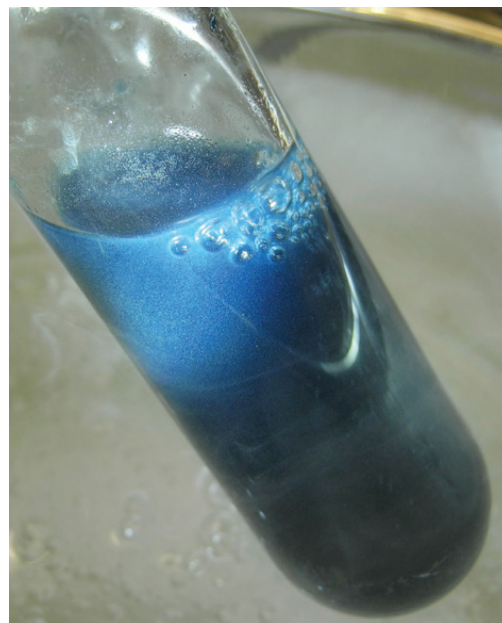


Fig. 31: Blue color and evolution of gas during the reaction of UI_3 and RbNH_2 in liquid ammonia.

evolution of gas – presumably H_2 – sets in. At the end of the reaction, the solution is colorless. If a deficient amount of $RbNH_2$ solution was added, then a black precipitate was formed alongside green crystals which were identified as $[U(NH_3)_9]I_3 \cdot 13NH_3$.

Obviously, uranium(III) iodide is such a strong reducing agent in liquid ammonia, that alkali metal cations can be formally reduced with formation of solvated electrons. While such a reaction was described previously for UBr_3 and KNH_2 and also for $Eu(II)$ solutions [64], we doubted this report, due to our contradictory results for the reaction of UBr_4 with lithium, where the alkali metal acted as a reducing agent for uranium(IV) (see above). Additionally the synthesis of UN by the action of sodium on UI_3 was reported previously [65]. We ascribe this

different outcome to the huge differences in the solubility of lithium or sodium and their salts in liquid ammonia, when compared to rubidium salts.

We expect that the precipitate formed in this reaction should be comparable in composition to the precipitates formed by the reactions of $U(IV)$ halides with alkali metal amides in ammonia. Investigations are ongoing.

Reactions of uranium halides with potassium cyanide in liquid ammonia

In addition to our study of reactions involving alkali metal amides we investigated reactions of uranium(IV) halides with potassium cyanide in liquid ammonia. Currently, no pseudobinary uranium cyanide is known and we attempted to synthesize one using metathesis reactions. Moreover, ammoniates of uranium cyanides could be potential precursors for carbides or carbonitrides. An investigation on the synthesis of uranium cyanides in liquid ammonia has been reported previously. The reaction of UCl_4 with $NaCN$ yielded light green $UCl_3(CN) \cdot 4NH_3$. Further attempts of the authors to introduce a higher cyanide content under various conditions had been unsuccessful [84].

We reacted UCl_4 , UBr_4 and UI_4 with one and four equivalents of KCN , respectively, in liquid ammonia at room temperature using bomb tubes as the reaction vessels. It seems that the chloride ion of the octaammine chloride uranium(IV) complex, which is formed by the reaction of UCl_4 with pure ammonia, is substituted by a cyanide ion. Crystals in the form of green plates were obtained and identified as $[U(CN)(NH_3)_8]Cl_3 \cdot NH_3$ (Figure 32). The compound crystallizes in the orthorhombic space group $Pnma$ with $a = 8.243(2)$, $b = 14.200(3)$, $c = 16.693(3)$ Å, $V = 1953.9(7)$ Å³ and $Z = 4$.

From the green solution of UI_4 with one equivalent of KCN , large aggregates of green crystals were obtained. The

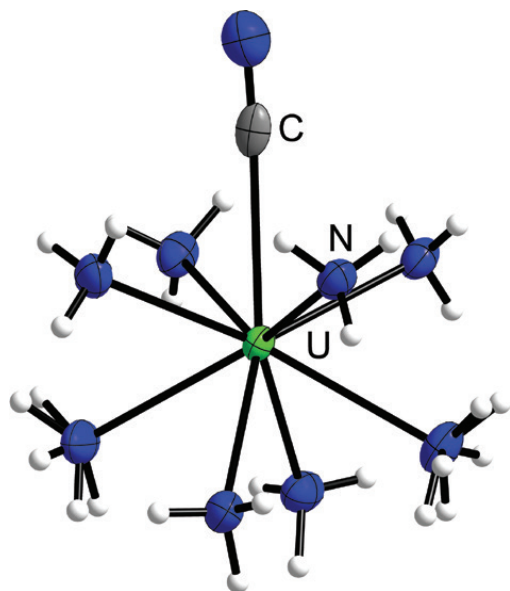


Fig. 32: The $[U(CN)(NH_3)_8]^{3+}$ -cation in $[U(CN)(NH_3)_8]Cl_3 \cdot NH_3$. Displacement parameters with 70% probability level at 123 K. Hydrogen atoms are shown isotropic with arbitrary radii.

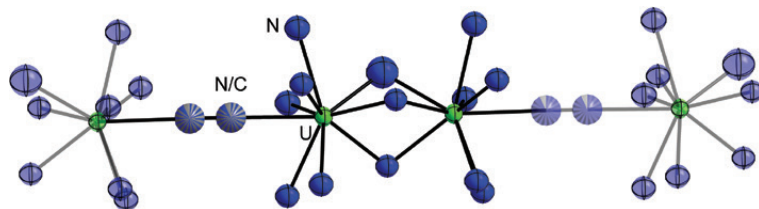


Fig. 33: The $[U_2\{(NH_3)_5U(\mu-NH_2)_2\}U(NH_3)_5(CN)_2]^{4+}$ -cation. Isotropic displacement parameters with 70% probability level at 100 K.

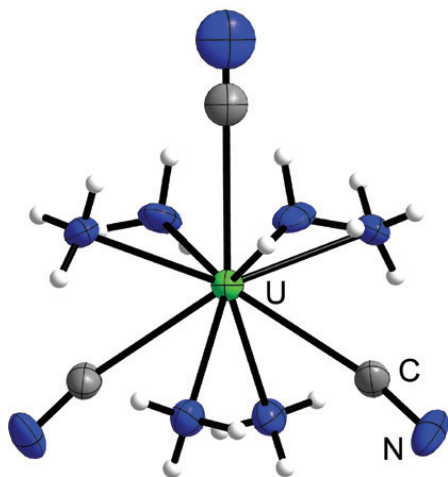


Fig. 34: The $[\text{U}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)_6]^+$ cation in $[\text{U}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)_6]\text{I}$. Displacement parameters with 70% probability level at 100 K. Hydrogen atoms are shown isotropic with arbitrary radii.

basicity of the cyanide ion seems to play a role in this reaction as the structural motif observed resembles that of the dinuclear complex cations described above, which were obtained from the addition of one equivalent of alkali metal amide. In this case, the U atoms are also bridged by three amide anions, however, each U atom is only coordinated by five ammine ligands. These dinuclear units are connected by cyanide anions to form a chain. Thus, the cationic, one-dimensional, infinite-coordination polymer $[\{(\text{NH}_3)_5\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_5(\text{CN})\}^{4+}]$ is formed (Figure 33).

Currently, the crystal structure of this compound has not been satisfactorily refined due to crystallographic problems. Therefore, further details regarding this compound will be reported elsewhere.

Increasing the concentration of cyanide ions through the addition of four equivalents of KCN, and heating the reaction mixture to 40 °C in a bomb tube, led to the formation of green cuboid-shaped crystals. These crystals were analyzed to be an ammoniate of hexaammine tricyanido uranium(IV) iodide. A section of the crystal structure is shown in Figure 34. Further details regarding this compound will be reported elsewhere.

Reactions of uranium halides with silver azide, AgN_3 in liquid ammonia

UCl_4 was reacted with AgN_3 at -40°C . From the lime-green solution (Figure 35), green needle-shaped crystals were obtained. These crystals contain a cationic

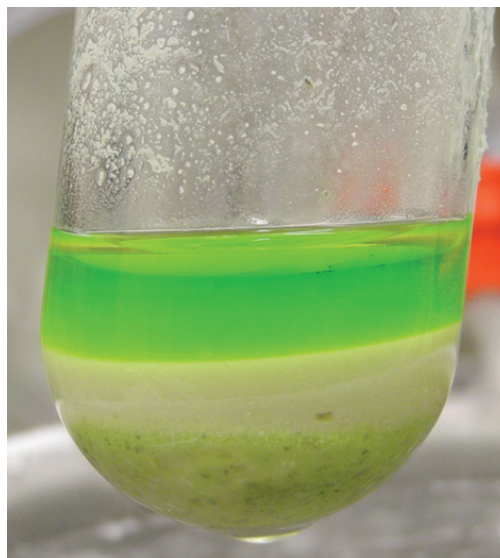


Fig. 35: Bright green solution and mostly colorless precipitate after the reaction of UCl_4 with AgN_3 in liquid ammonia.

mixed-valence trinuclear azido complex which can be formally derived from the products received from the reactions of UCl_3 and UBr_3 with ammonia, as described above. This product crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $a=10.4511(4)$, $b=14.7875(3)$, $c=17.0406(4)$ Å, $\alpha=73.789(2)^\circ$, $\beta=88.374(3)^\circ$, $\gamma=86.825(2)^\circ$, $V=2524.7(1)$ Å³ and $Z=2$ at 123 K. Details will be reported elsewhere.

Presumably, Ag(I) dissolved in NH_3 is able to oxidize U(IV) to U(VI) . However, this only seems to be a side reaction, as crystalline $\text{AgCl}\cdot 3\text{NH}_3$ was also obtained. Obviously, a metathesis reaction also occurs. Still, we have yet to identify the uranium-containing product of this reaction.

Hydrolysis and oxidation of uranium(IV) halides in ammonia

When we reacted UCl_4 with NaNH_2 at $+40^\circ\text{C}$, blueish-green crystals (Figure 36) of $[\text{U}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_{14}(\mu\text{-O})]\text{Cl}_4\cdot 3\text{NH}_3$ occasionally grew as a side product. The compound crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $a=8.9332(3)$, $b=12.5060(4)$, $c=14.5748(5)$ Å, $\alpha=111.455(3)^\circ$, $\beta=100.119(3)^\circ$, $\gamma=99.853(3)^\circ$, $V=1441.80(8)$ Å³ and $Z=2$. A section of the crystal structure is shown in Figure 37. Each U atom is coordinated by seven ammine and one chlorido ligand. An oxide anion acts as a μ -bridging ligand. We assume that the oxygen atom stems from hydroxide

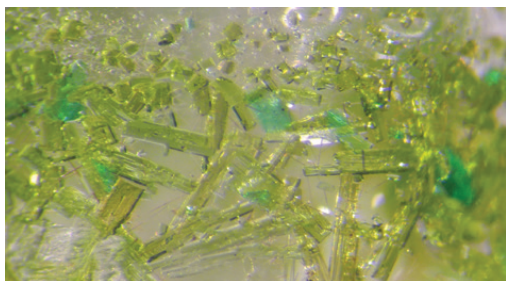


Fig. 36: Blueish green crystals of $[U_2Cl_2(NH_3)_{16}(\mu-O)]Cl_4 \cdot 3NH_3$ beside green crystals of $[(NH_3)_6U(\mu-NH_2)_3U(NH_3)_6]Cl_{10} \cdot 8NH_3$.

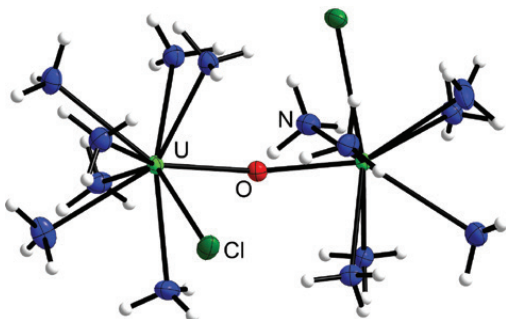


Fig. 37: The $[(NH_3)_7ClU(\mu-O)UCl(NH_3)_7]^{4+}$ -cation in $[U_2Cl_2(NH_3)_{16}(\mu-O)]Cl_4 \cdot 3NH_3$. Displacement parameters with 70% probability level at 123 K. Hydrogen atoms are shown isotropic with arbitrary radii.

impurities in this particular batch of $NaNH_2$ or from traces of water in the liquid ammonia used for this reaction.

The addition of water in stoichiometric amounts to a reaction mixture of UCl_4 and $NaNH_2$ in ammonia, was not able to reproduce the necessary reaction conditions and no formation of the compound took place. Instead, a heterogeneous mixture of various products formed. In the upper part of the ammonia solution, a brown powder precipitated – likely uranium oxides – while blueish compounds were observed in lower regions of the precipitate. Even lower in the reaction vessel, a green solid was observed. Further analyses of this reaction mixture were not carried out. We suspect that the direct addition of water to this ammonia solution led to a high local concentration of H_2O which allowed the majority of ammine complexes to hydrolyze and take up the water to form insoluble precipitates. As a consequence, distant areas of the reaction mixture may have been unaffected by the addition of water.

In order to circumvent this problem, water was slowly added as a gas. An ampoule containing a stoichiometric amount of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ was connected to a reaction vessel containing a solution of UI_4 in ammonia. This UI_4 solution

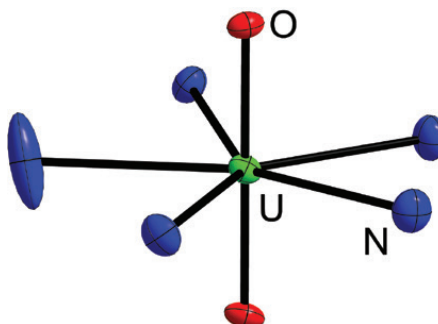


Fig. 38: The $[UO_2(NH_3)_6]^{3+}$ -cation in $[UO_2(NH_3)_6]I \cdot NH_3$. Displacement parameters with 70% probability level at 123 K. Hydrogen atoms are shown isotropic with arbitrary radii.

was vigorously stirred while the ampoule containing $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ was heated with a Bunsen burner in order to release water.

Surprisingly, an unexpected compound was obtained. We suspected that SO_3 was liberated due to heating with a Bunsen burner, supported by the fact that the decomposition product could not be rehydrated to give $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. From the ammonia solution, blue-green crystals of the compound $[UO_2(NH_3)_6]I \cdot NH_3$ were obtained – a uranyl compound in the +5 oxidation state. Crystallographic problems currently hinder a proper structure refinement of this compound. Therefore, details will be reported elsewhere and only a section of the crystal structure is shown in Figure 38. The validity of this structural model is supported by the fact that we have previously obtained the nitrate of such a UO_2^{2+} -cation, as will be shown below [85].

Reactions with alcohols

The presence of a small amount of alcohol led to the formation of an alcoholato complex. The compound $[U(OiPr)(NH_3)_8]Cl_3 \cdot 5NH_3$ was formed as a side product in the reaction of UCl_4 with an alkali metal amide after a drop of $iPrOH$ had been added. The compound crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $a=8.3227(2)$, $b=11.1031(3)$, $c=14.4804(2)$ Å, $\alpha=69.712(2)^\circ$, $\beta=78.899(2)^\circ$, $\gamma=70.942(2)^\circ$, $V=1181.86(5)$ Å³, and $Z=2$. A section of the structure is shown in Figure 39. Details will be reported elsewhere.

Reactions with oxygen, O_2

In addition to the hydrolysis reactions described above, we were also interested in the reactions of dry oxygen

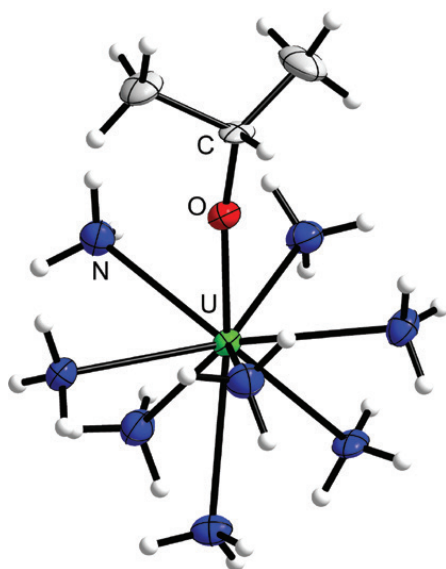


Fig. 39: The $[U(OiPr)(NH_3)_8]^{3+}$ -cation in $[U(OiPr)(NH_3)_8]Cl_3 \cdot 5NH_3$. Displacement parameters with 70% probability level at 123 K. Hydrogen atoms are shown isotropic with arbitrary radii.

with U(IV) compounds dissolved in ammonia. In order to release a stoichiometric amount of oxygen, the setup described for the controlled-release of water was employed and HgO was used as the oxygen source. HgO was heated using a Bunsen burner, to release O_2 into a stirred solution of UI_4 in liquid ammonia. Blue-green crystals (Figure 40, left) of an O-bridged dinuclear uranium complex having the composition $[U_2(NH_3)_{16}(\mu-O)]I_6 \cdot 27NH_3$ were obtained. A section of the crystal structure is shown in Figure 40. We suspect that the heat required for the decomposition of HgO also led to the oxidation of ammonia present in the gas phase so that the formation of N_2 , in addition to H_2O occurred. Upon more cautious decomposition of HgO, no

reaction between the released O_2 with either ammonia or UI_4 was observed. Additionally, no reaction was observed when O_2 from a gas cylinder was previously dried over P_4O_{10} , and passed through solutions/suspensions of UI_4 or UBr_4 , respectively. These reactions were attempted for up to 2 h inside an extractor in the temperature range of $-78^\circ C$ up to the boiling point of ammonia.

Unfortunately, we have previously reported that UO_2Br_2 could be obtained from the reaction of UBr_4 and O_2 in ammonia [86]. We would now like to retract this statement and conclude that this reaction seems very unlikely. With that being said, the UO_2Br_2 observed must have been present as an impurity in the sample of UBr_4 used at that time.

Reactions with ozone, O_3

The addition of ozone to a solution of UI_4 in ammonia led to a rich play of colors – from orange to green, violet and yellow (Figures 41 and 42). At the beginning of the reaction, the liberation of iodine was observed. After this, various solution colors were observed, likely due to a variety of equilibria that were influenced both by changes in temperature and the proceeding ozonisation.

Investigations into halogen amines and their corresponding ammoniates, as well as into ozonides, give hints towards compounds having colors and stability ranges, which may be of aid in elucidating the products of the complex reactions occurring here. An orange-red color was observed during the reaction of O_3 with neat liquid NH_3 at $-78^\circ C$. This color could possibly be attributed to the presence of ammonium ozonide NH_4O_3 [87, 88]. This compound decomposed upon warming, leading to the oxidation of ammonia to ammonium nitrate. The disproportionation of I_2 in ammonia at $-75^\circ C$ was reported to yield the red and insoluble $NH_2I \cdot NH_3$ and colorless $NH_4I \cdot 3NH_3$ compounds. At $-40^\circ C$ the formation of the green and insoluble $NI_3 \cdot 3NH_3$ compound was observed

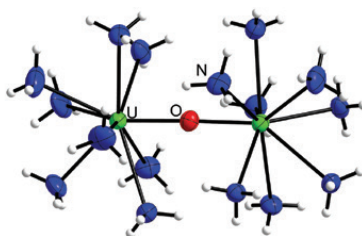
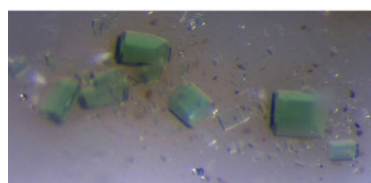


Fig. 40: Crystals of $[U_2(NH_3)_{16}(\mu-O)]I_6 \cdot 27NH_3$ (left). The $[U_2(NH_3)_{16}(\mu-O)]^{6+}$ -cation in $[U_2(NH_3)_{16}(\mu-O)]I_6 \cdot 27NH_3$. Displacement parameters with 70% probability level at 100 K. Hydrogen atoms are shown isotropic with arbitrary radii.

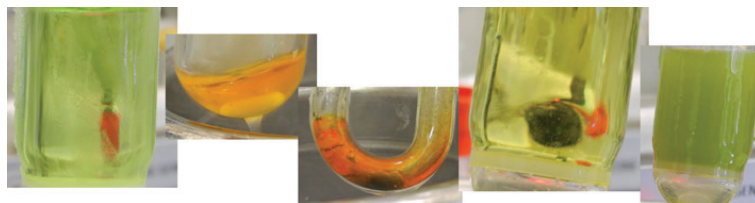


Fig. 41: Color changes during the reaction of O_3 with a solution of U_4 in NH_3 . Left: U_4 solution before the reaction. Middle ammonia reacted with ozone at $-78^\circ C$. Right: transition to a yellow solution. Far right: formation of a yellow-green precipitate.

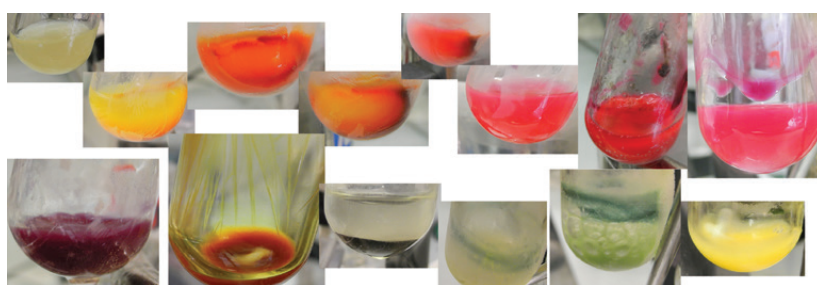


Fig. 42: Colors at different temperatures and concentrations, during the extraction of the reaction product of O_3 with a solution of U_4 in NH_3 . Top row, starting left: The freshly extracted, yellowish solution is carefully cooled with liquid nitrogen, which leads to a color change to orange. When the frozen ammonia slowly melts, the slush turns to a purple color and finally to a dark violet (lower row, left). After evaporating the ammonia, a red liquid remains at room temperature and long needle-like crystals grow. When ammonia is condensed onto this liquid at $-78^\circ C$, a dark solid precipitates. After warming up to the boiling point of ammonia, a green suspension is formed. Cooling this suspension restarts the described sequence.

[89–91]. At the end of the reaction an orange powder was obtained which resembled powders of UO_3 . Unfortunately, this powder is amorphous to X-ray diffraction. However, we were able to identify NH_4NO_3 and NH_4I after extracting the soluble products from the orange residue using liquid ammonia. Water was also found to be formed during the reaction. Therefore, the extracted solution was basically that of NH_4I and NH_4NO_3 in aqueous ammonia. Further analyses are ongoing.

Investigations on uranyl compounds

To our knowledge, UO_2Cl_2 is the only uranyl halide whose reaction with ammonia has been investigated. The formation of a decaammoniate at $-78^\circ C$ was reported, which at higher temperatures releases ammonia to give such intermediates as $UO_2Cl_2 \cdot xNH_3$ ($x=1-5$) [62]. Other authors have described different conditions under which such compounds form, especially in regards to temperature, however, similar compositions were found [92, 93].

Our preferred method to synthesize UO_2F_2 is the reaction of UO_3 with aHF at $400^\circ C$. UO_2F_2 reacts immediately

with liquid ammonia to form a sunflower-yellow solution. From this solution, yellow crystals of the composition $[UO_2F_2(NH_3)_2] \cdot 2NH_3$ were obtained [94]. The compound contains the $UO_2F_2(NH_3)_3$ molecule shown in Figure 43, left. Warming of the crystals from $-40^\circ C$ to room temperature leads to the formation of the stable compound $[UO_2F_2(NH_3)_3]$, which transforms in the temperature range of $50-190^\circ C$ to $[UO_2F_2(NH_3)]$. Above $190^\circ C$, pure UO_2F_2 is reobtained.

The synthesis of anhydrous UO_2Cl_2 proved to be much more difficult than expected. Reactions carried out in an analogous manner to the synthesis of UO_2F_2 – using UO_3 and gaseous anhydrous HCl – never led to the production of UO_2Cl_2 in a phase-pure form. Additionally, we tested several UO_2Cl_2 synthesis methods reported in the literature, including the reactions between UO_2 and Cl_2 , UCl_4 and O_2 , and UCl_4 and HgO, all of which proved unable to produce pure UO_2Cl_2 . Finally, we were able to devise a reproducible synthetic method for the synthesis of phase-pure and dry (no visible OH bands in the IR spectrum) $UO_2Cl_2 \cdot UO_2(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ is boiled down several times in hydrochloric acid for the preparation of pure $UO_2Cl_2 \cdot 2H_2O$. This product is then warmed in a stream of dry HCl gas

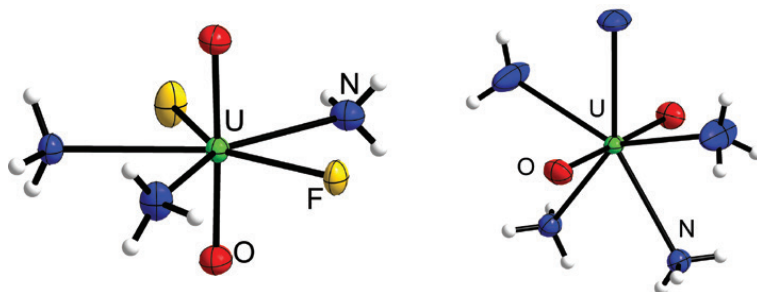


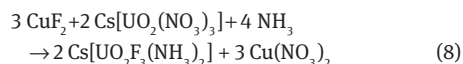
Fig. 43: Left: Projection of the $\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3$ -molecule of $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3] \cdot \text{NH}_3$. Right: $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ -cation in $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$. Displacement parameters with 70% probability level at 123 K. Hydrogen atoms are shown isotropic with arbitrary radii.

in order to convert it to $\text{UO}_2(\text{OH})\text{Cl}$. At 250 °C, $\text{UO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ reacts with HCl to form UO_2Cl_2 . Upon reacting UO_2Cl_2 with liquid ammonia at -40 °C, the pentaammine complex $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ (Figure 43, right) is obtained. Warming of the compound to room temperature leads to the formation of $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_3]$. The latter decompose between 70 and 190 °C to $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)]$. Above 190 °C, UO_2Cl_2 is reobtained [94].

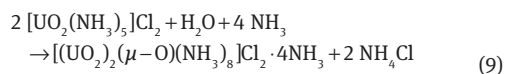
Other uranyl compounds

The easily soluble compounds $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]$, $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, and $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ are well suited starting materials for the exploration of the uranyl cation in liquid ammonia solutions. In the reaction of $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ with CuF_2 in ammonia the compound $\text{Cs}[\text{UO}_2\text{F}_3(\text{NH}_3)_2]$ is formed (equation 8, Figure 44). It crystallizes in the orthorhombic space group $Pnma$ with $a=11.8140(3)$, $b=8.3903(2)$, $c=7.8116(2)$ Å, $V=774.31(3)$ Å³ and $Z=4$. This reaction shows that the uranyl cation, like uranium(IV), can also be regarded as a fluoride ion acceptor that is suitable for liquid

ammonia chemistry in contrast to common fluoride-ion acceptors, such as AsF_5 or SbF_5 , which decompose in NH_3 .



When a not completely anhydrous sample of UO_2Cl_2 was used in reactions with ammonia, then the dinuclear uranium complex $[(\text{UO}_2)_2(\mu\text{-O})(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ and NH_4Cl were formed according to equation 9.



In this complex salt, each U atom is coordinated in a distorted pentagonal bipyramidal shape in which the oxide ions of the uranyl cation form the tips of these pyramids. The two uranyl units are oriented almost perpendicular to each other (Figure 45). $[(\text{UO}_2)_2(\mu\text{-O})(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $a=8.3007(2)$, $b=11.7699(4)$, $c=12.8228(4)$ Å, $\alpha=105.216(3)^\circ$, $\beta=107.013(2)^\circ$, $\gamma=97.188(3)^\circ$, $V=1127.93(6)$ Å³ and $Z=2$. Details will be reported elsewhere.

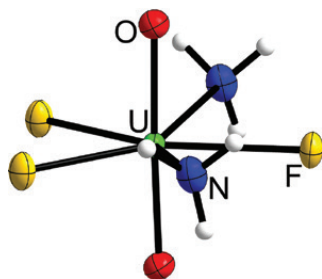


Fig. 44: Section of the crystal structure of $\text{Cs}[\text{UO}_2\text{F}_3(\text{NH}_3)_2]$. Displacement parameters with 70% probability level at 123 K. Hydrogen atoms are shown isotropic with arbitrary radii.

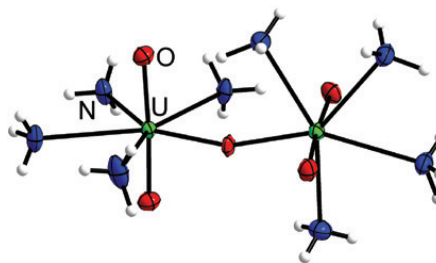


Fig. 45: The $[(\text{UO}_2)_2(\mu\text{-O})(\text{NH}_3)_8]^{2+}$ -cation of $[(\text{UO}_2)_2(\mu\text{-O})(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$. Displacement parameters with 70% probability level at 123 K. Hydrogen atoms are shown isotropic with arbitrary radii.

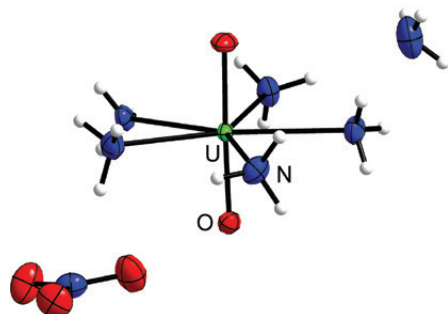


Fig. 46: Section of the crystal structure of $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3) \cdot \text{NH}_3$. Displacement parameters with 70% probability level at 123 K. Hydrogen atoms are shown isotropic with arbitrary radii.

Larger oxo-bridged cations were formed from a yellow solution of UBr_5 that had come into contact with moist air before its reaction with ammonia. Partial hydrolysis seemingly occurred in which U(V) disproportionated into U(IV) and U(VI), and in which uranyl(VI) units were formed. These compounds will be described elsewhere.

The reaction of UO_2Br_2 with NH_3 leads to the formation of the compound $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2 \cdot \text{NH}_3$ which crystallizes isotopic to $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ in the orthorhombic space group $Cmcm$ with $a=13.2499(2)$, $b=10.5536(1)$, $c=8.9126(1)$ Å, $V=1246.29(3)$ Å³ and $Z=4$ [86].

When $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ was reacted with UF_4 in liquid ammonia – most likely in the presence of moisture – comproportionation occurred and a uranyl(V) compound, $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_3$, crystallized from the reaction mixture. This compound is similar to the iodide described

above [85]. The driving force for this comproportionation could possibly be the insolubility of $\text{Cs}_3\text{F}_7(\text{NH}_3)_4$ which was also formed during the reaction. $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3$ crystallizes in the orthorhombic space group $Pbca$ with $a=15.7497(2)$, $b=7.7375(1)$, $c=18.8126(2)$ Å, $V=2292.57(5)$ Å³ and $Z=8$. A section of the crystal structure is shown in Figure 46.

The uranyl(V) cation UO_2^+ is known to disproportionate into U(IV) and U(VI) in aqueous solutions [95]. For reactions in liquid ammonia, however, the redox potentials have not yet been determined. It appears, though, that the redox potentials are shifted in comparison to water, so that UO_2^+ compounds are stable. This observation contrasts our findings regarding the oxide-free uranium(V) halides, where disproportionation was indeed observed in liquid ammonia. Differences in solubility might be the cause for this discrepancy.

Investigations with compounds of thorium

Since $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ was successfully used as a starting material, we became interested in obtaining the respective Th compound. Single crystals of $\text{Cs}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ were grown through the slow evaporation of an aqueous solution containing a stoichiometric mixture of CsNO_3 and $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. The compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with $a=8.126(1)$, $b=7.187(1)$, $c=15.583(3)$ Å, $\beta=120.63(1)^\circ$, $V=783.1(2)$ Å³, and $Z=2$ (Figure 47) [96]. In contrast to thorium nitrate, this salt does not crystallize as a hydrate and can therefore easily be dried.

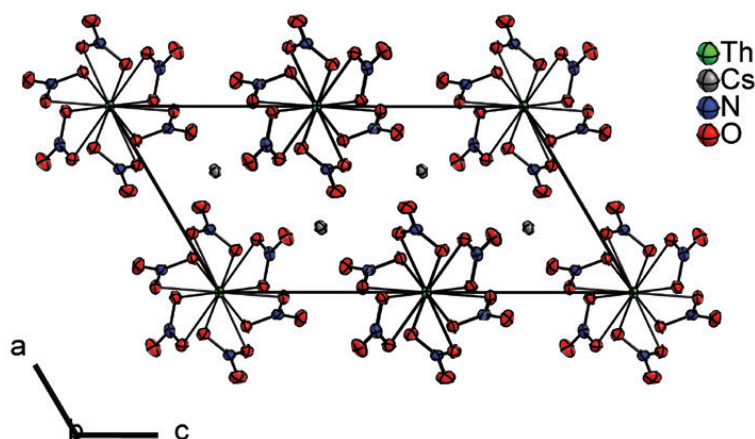


Fig. 47: Crystal structure of $\text{Cs}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$. Displacement parameters with 70% probability level at 123 K.

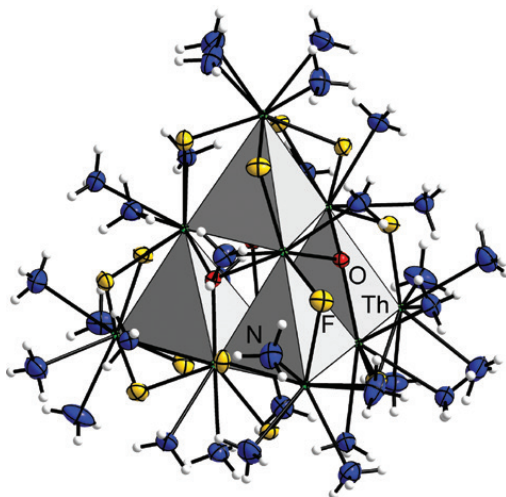


Fig. 48: The $[\text{Th}_{10}(\mu\text{-F}_{16})(\mu_3\text{-O}_4)(\mu_4\text{-O}_4)(\text{NH}_3)_{32}]^{2+}$ -cation in $[\text{Th}_{10}(\mu\text{-F}_{16})(\mu_3\text{-O}_4)(\mu_4\text{-O}_4)(\text{NH}_3)_{32}](\text{NO}_3)_8 \cdot 19\text{NH}_3$. Displacement parameters with 70% probability level at 123 K. Hydrogen atoms are shown isotropic with arbitrary radii.

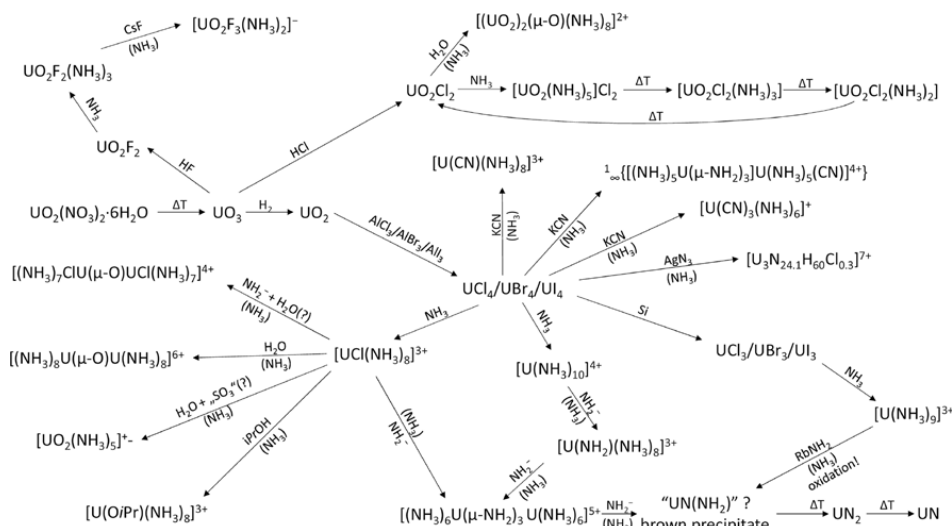
In addition to that, nitrates are generally readily soluble in liquid ammonia. This makes this compound a good starting material for liquid ammonia chemistry.

We investigated the capability of the thorium(IV) cation as a fluoride ion acceptor in liquid ammonia. As described

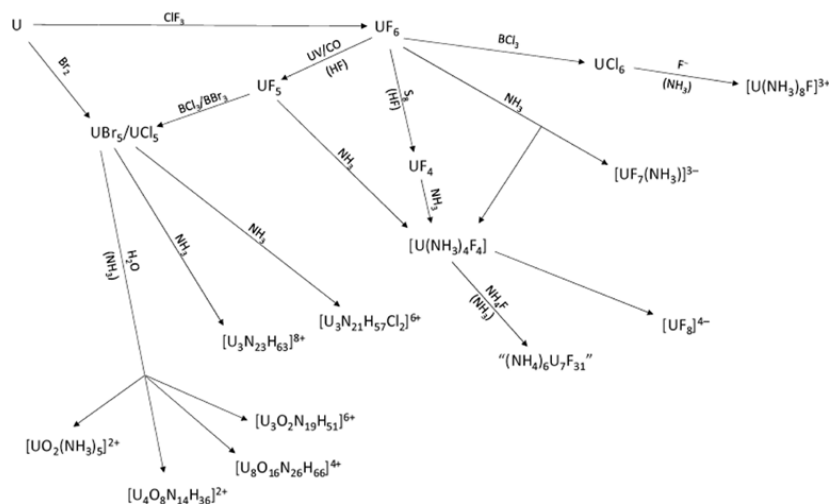
above, we successfully used the uranium(IV) cation for this purpose. Thorium seems to surpass uranium in this ability, as it is able to remove fluoride ions even from UF_4 . By the reaction of $\text{K}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ with UF_4 , colorless crystals of $[\text{Th}_{10}(\mu\text{-F}_{16})(\mu_3\text{-O}_4)(\mu_4\text{-O}_4)(\text{NH}_3)_{32}](\text{NO}_3)_8 \cdot 19\text{NH}_3$ were obtained from the liquid ammonia solution. So far, this decanuclear complex cation of Th (Figure 48) is the largest that has been observed [97]. The compound crystallizes in the tetragonal space group $P4_2c$ with $a=18.4167(2)$, $c=14.7920(4)$ Å, $V=5017.1(2)$ Å³, and $Z=2$. Further reactions of Th and its compounds are currently under investigation.

Conclusion

With the crystal-structural investigations presented here, we were able to shed some light into the rich chemistry of uranium and some thorium compounds in liquid ammonia. We established a set of syntheses for uranium compounds, that basically utilizes two easily available starting materials, namely $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Scheme 1) and uranium metal or UF_6 , respectively (Scheme 2). Thermal decomposition of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to UO_3 is the entry point into the chemistry of the uranyl ion. UO_2F_2 and UO_2Cl_2 can be synthesized from here. This enabled us to elucidate the crystal structures of the ammine complexes $[\text{UO}_2\text{F}(\text{NH}_3)_3] \cdot 2\text{NH}_3$ and $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ and to study their thermal decomposition. Addition of fluoride ions



Scheme 1: Simplified overview of the reactions evolved from $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Stoichiometry, as well as ammonia molecules of crystallization and anions are omitted for clarity.



Scheme 2: Simplified overview of the reactions evolved from elemental U or UF_6 . Stoichiometry is omitted for clarity.

showed the fluoride-ion-acceptor abilities of the UO_2^{2+} cation in liquid ammonia. By introducing moisture into some reaction mixtures, we were able to isolate a variety of oxo-bridged uranyl complexes. Furthermore, we found evidence for comproportionation reactions of UO_2^{2+} and U^{4+} in liquid ammonia, which contrasts the familiar reactivity in water.

The reduction of UO_3 with H_2 and metathesis of the UO_2 with aluminum halides yields uranium tetrahalides (chloride, bromide, and iodide), which can be reduced to the trihalides with silicon powder. This enabled the single crystal structure determination of UBr_4 and UI_3 for the first time. Reaction of the trihalides with liquid ammonia leads to the formation nonaammine complexes, with the exception of UF_3 , which shows no sign of reaction up to 40 °C. The tetrahalides UBr_4 and UI_4 , in contrast, form decaammine complexes, whereas UCl_4 only loses three chloride ions and forms the $[UCl(NH_3)_8]^{3+}$ complex. UF_4 follows this trend according to Pearson's HSAB concept. It retains all fluoride ions and coordinates four additional ammine ligands in the $[UF_4(NH_3)_4]$ complex. UI_3 and UI_4 are the only halides of uranium which are well soluble in liquid ammonia. This allows more control over reactions and enables operations like filtration.

Ammonolysis occurs already in neutral ammonia, so the deprotonated complex $[U(NH_2)(NH_3)_8]Br_3 \cdot 3NH_3$ could be crystallized. The addition of alkali metal amides enhances this ammonolysis. The predominant species at medium concentration of the amides is the dinuclear complex cation $[(NH_3)_6U(\mu-NH_2)_3U(NH_3)_6]^{5+}$ which

crystallized in form of various salts and different ammoniates, depending on the exact conditions. Stronger ammonobasic conditions lead to oligomerization and finally precipitation of a brown powder, which is likely to be some kind of uranium amide nitride. Heat treating of this compound finally yields uranium nitride, UN. Surprisingly, UI_3 can act as such a strong reducing agent that rubidium cations of dissolved $RbNH_2$ are reduced to a solution of rubidium metal in liquid ammonia. The unknown uranium compound formed in this reaction has similar properties to the precipitate known from the ammonolysis of the uranium(IV) halides.

The addition of potassium cyanide to the ammine complexes of the tetrahalides led to several cyanides of uranium.

$[U(CN)(NH_3)_8]Cl_3 \cdot NH_3$, the cationic coordination polymer $^1_{\infty}\{[(NH_3)_5U(\mu-NH_2)_3]U(NH_3)_5(CN)]^{4+}\}$, and the tricyanido complex $[U(CN)_3(NH_3)_6]I$ could be isolated and characterized. The reaction of UCl_4 with AgN_3 yields a cationic trinuclear mixed valence azido complex.

The study of the hydrolysis of uranium tetrahalides in liquid ammonia revealed a dinuclear, oxygen-bridged complex, $[U_2(NH_3)_{16}(\mu-O)]^{6+}$, which seems to be the predominant species at trace amounts of water. Under supposedly slightly oxidizing conditions during the hydrolysis, the uranyl(V) compound, $[UO_2(NH_3)_5]I \cdot NH_3$, crystallized.

Unexpectedly, dry oxygen has no remarkable effect on solutions or suspensions of uranium tetrahalides, at least at temperatures below the boiling point of liquid

ammonia. By contrast, the introduction of ozone leads to a variety of compounds, which still remain unknown. However, O_3 also oxidizes ammonia itself, leaving ammonium nitrate and water among the reaction products.

The starting material of our choice for higher valent uranium compounds, as well as for pure fluorides of any kind, is UF_6 , which itself can be synthesized from uranium metal, if a strong fluorinating agent is available (Scheme 2). The second known hexahalide of uranium, UCl_6 , is produced by a metathesis reaction with BCl_3 . However, reaction with liquid ammonia showed the presence of fluoride ions in our product, as uranium was reduced to the oxidation state +IV and $[UF(NH_3)_8]Cl_3 \cdot 1.5NH_3$ crystallized.

UF_6 can be used for the preparation of pure UF_4 by reducing it with sulfur in anhydrous HF. If a mixture of UF_6 and CO is irradiated with UV-light, UF_5 is obtained. This can be converted to UCl_5 and UBr_5 by a metathesis reaction with the respective boron halide. UBr_5 is alternatively produced by the oxidation of uranium metal or uranium tetrabromide with bromine in an extraction apparatus.

In contrast to uranyl cations in the +5 oxidation state, non-oxygen coordinated U^{5+} is not stable in liquid ammonia. UF_5 is reduced by the reaction with liquid ammonia, forming microcrystalline “ $(NH_4)_7U_6F_{31}$ ”. UCl_5 and UBr_5 disproportionate, and the mixed-valence trinuclear complex compounds $U_3N_{27}H_{75}Cl_8$ and $U_3N_{50}H_{144}Br_8$, respectively, crystallize as intermediates. Upon longer storage under liquid ammonia, these intermediates are reduced to form uranium(IV) compounds.

Finally, if UF_6 itself is reduced with ammonia, two products are obtained. $(NH_4)_2(N_2H_4)[UF_7(NH_3)]$ beside $[UF_4(NH_3)_4] \cdot NH_3$. An attempt to crystallize pure $(NH_4)_2(N_2H_4)[UF_7(NH_3)]$ from a mixture of UF_4 and NH_4F in liquid ammonia led to $(NH_4)_4UF_8$. These compounds show, that U^{4+} serves well as a fluoride ion acceptor in liquid ammonia.

The metathesis reaction for the synthesis of uranium tetrahalides is also applicable for the synthesis of the respective thorium compounds. Another starting material, which is easily available in an anhydrous state is $Cs_2[Th(NO_3)_6]$. Its suitability as a fluoride ion acceptor in liquid ammonia was shown by the crystallization of $[Th_{10}(\mu-F_{16})(\mu_3-O_4)(\mu_4-O_4)(NH_3)_{32}](NO_3)_8 \cdot 19NH_3$, which represents the largest polynuclear thorium complex to date.

Overall we could substantially increase the liquid ammonia chemistry of uranium, however much remains to be explored.

Acknowledgement: We would like to thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft DFG for generous funding, Riane E. Stene for proof reading the manuscript, and the many people that helped in this work.

References

- [1] V. Doetsch, J. Jander, U. Engelhardt, C. Lafrenz, J. Fischer, H. Nagel, W. Renz, G. Türk, T. von Volkmann, G. Weber, *Chemistry in nonaqueous ionizing solvents – volume I chemistry in anhydrous liquid ammonia – Part 1 Anorganische und allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak*, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1966.
- [2] G. F. Hüttig, Apparat zur gleichzeitigen Druck- und Raummessung von Gasen (Tensi-Eudiometer). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1920, 114, 161.
- [3] A. Stock, E. Pohland, Tensimetrische Molekulargewichts-Bestimmungen mit flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B.* 1925, 58, 657.
- [4] G. W. Watt, W. R. McBride, Ammoniates of ammonium halides. *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 1317.
- [5] V. F. Hnizda, C. A. Kraus, Properties of electrolytic solutions. XXXIX. Conductance of several salts in ammonia at -34° by a precision method. *J. Am. Chem. Soc.* 1949, 71, 1565.
- [6] P. W. Schenk, K. Huste, E. Tulhoff, Konduktometrische Titrationen in flüssigem Ammoniak. *Angew. Chem.* 1963, 75, 683.
- [7] M. Allbutt, G. W. A. Fowles, The reaction of zirconium halides with solutions of potassium and potassium amide in liquid ammonia. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1963, 25, 67.
- [8] I. Warshawsky, Stability of a dilute solution of sodium in liquid ammonia. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1963, 25, 601.
- [9] G. W. A. Fowles, D. Nicholls, 201. The reaction between ammonia and transition-metal halides. Part V. The reaction of ammonia with titanium(IV) bromide and titanium(IV) iodide. *J. Chem. Soc.* 1959, 0, 990.
- [10] L. A. Woodward, H. L. Roberts, 244. Raman effect of the borohydride ion in liquid ammonia. *J. Chem. Soc.* 1956, 0, 1170.
- [11] G. W. A. Fowles, D. Nicholls, Inorganic reactions in liquid ammonia. *Q. Rev. Chem. Soc.* 1962, 16, 19.
- [12] W. C. Fernelius, G. B. Bowman, Ammonolysis in liquid ammonia. *Chem. Rev.* 1940, 26, 3.
- [13] O. Schmitz-DuMont, Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen. Untersuchungen über Reaktionen in flüssigem Ammoniak, Westdeutscher Verlag/Köln und Opladen, 1955.
- [14] W. Biltz, E. Rahlfs, Über Reaktionsermöglichung durch Gittererweiterung und über Ammoniakate der Fluoride. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1927, 166, 351.
- [15] J. Nessler, Equipment for work in aprotic solvents with a low boiling point. *Chemie (Prague)*. 1958, 10, 690.
- [16] R. A. Bailey, R. G. Bates, G. J. Janz, L. I. Katzin, D. W. Meek, J. Nessler, E. Price, H. Strehlow, *The Chemistry of Non-aqueous Solvents*. Academic Press, New York, San Francisco, London, 1966.
- [17] J. J. Lagowski, Liquid ammonia. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.* 2007, 37, 115.
- [18] A. Stock, B. Hoffmann, Über das Arbeiten mit verflüssigten Gasen. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1903, 36, 895.
- [19] O. Schmitz-Dumont, F. Raabe, Thorium-imido-diamid und sein amphoterer Verhalten. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1954, 277, 297.
- [20] O. Schmitz-Dumont, B. Ross, Versuche zur Gewinnung von Titan(IV)-amid und Darstellung von Kaliumamido-diimidotitanat(IV). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1966, 342, 82.
- [21] T. Kottke, D. Stalke, Crystal handling at low temperatures. *J. Appl. Crystallogr.* 1993, 26, 615.

- [22] D. Stalke, Cryo crystal structure determination and application to intermediates. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171.
- [23] G. W. Watt, W. A. Jenkins, J. M. McCuiston, Reactions of some thorium and uranium compounds in liquid ammonia. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 2260.
- [24] G. W. Watt, S. C. Malhotra, Thorium(IV) amidoiodides. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, 11, 255.
- [25] G. W. Watt, D. M. Sowards, S. C. Malhotra, The iodides of thorium(III), (II) and (I). *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 4908.
- [26] G. W. Watt, D. W. Baugh, Reactions of bis(tetraethylammonium) hexahalo complexes of uranium(IV) and thorium(IV) with liquid ammonia. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1974**, 10, 1025.
- [27] G. W. A. Fowles, F. H. Pollard, 840. Studies on the behaviour of halides of the transition metals with ammonia. Part III. The reaction of zirconium and thorium tetrachlorides with ammonia. *J. Chem. Soc.* **1953**, 0, 4128.
- [28] R. C. Young, Reactions of zirconium tetrabromide and thorium tetrabromide with potassium and with potassium amide in liquid ammonia. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 1195.
- [29] I. B. Johns, A. D. Tevebaugh, E. Gladrow, K. Walsh, P. Chiotti, B. Ayers, F. Vaslow, R. W. Fisher, Reduction of uranium hexafluoride to uranium tetrafluoride, in *United States Atomic Energy Commission [Unclassified and Declassified Reports Published by the Atomic Energy Commission and Its Contractors]*, Iowa State University, Ames, p. 39, **1958**.
- [30] N. P. Galkin, B. N. Sudarikov, V. A. Zaitsev, Interaction of uranium hexafluoride UF₆ with ammonia NH₃. *At. Energ.* **1960**, 8, 530.
- [31] W. Burk, Über die Ammonolyse von Uranhalogeniden; Ammonolysereaktionen am Jodid und Fluorid des Urans. *Z. Chem.* **1969**, 9, 233.
- [32] W. Burk, D. Naumann, Ammonolyse von Urantetrachlorid und -tetrabromid. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 344, 306.
- [33] W. Burk, Die Reaktion des UCl₃ und UBr₃ mit NH₃. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 350, 62.
- [34] H. J. Berthold, H. Knecht, Über die Ammoniakate des Urantetrafluorids. *Die Naturwissenschaften.* **1966**, 53, 305.
- [35] H. J. Berthold, H. Knecht, High temperature ammonolysis of uranium trichloride and uranium tetrachloride. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, 4, 433.
- [36] H. J. Berthold, H. Knecht, Ammoniates of uranium trichloride and tetrachloride. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, 4, 431.
- [37] I. Kalnins, G. Gibson, The interaction of uranium tetrachloride with hydrazine, ammonia and amines. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 7, 55.
- [38] J. Selbin, M. Schober, J. D. Ortego, The chemistry of uranium (IV)–II: Some new compounds with oxygen and nitrogen donor ligands. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 1385.
- [39] G. Tschirne, D. Naumann, Über die Reaktion von Urantetrachlorid mit Alkaliäminen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 354, 50.
- [40] J. J. Katz, E. Rabinowitch, *The Chemistry of Uranium*. McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, Toronto, London, **1951**.
- [41] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3rd ed. Enke Verlag, Stuttgart, **1975**.
- [42] H. L. Deubner, S. S. Rudel, F. Kraus, A simple access to pure thorium(IV) halides (ThCl₄, ThBr₄, and ThI₄). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643, 2005.
- [43] S. S. Rudel, F. Kraus, Facile syntheses of pure uranium halides: UCl₄, UBr₄ and UI₄. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 5835.
- [44] S. S. Rudel, H. L. Deubner, B. Scheibe, M. Conrad, F. Kraus, Facile syntheses of pure uranium(III) halides: UF₃, UCl₃, UBr₃, and UI₃. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 644(n.d.) 323.
- [45] H. Schäfer, M. Binnewies, W. Domke, J. Karbinski, Nachweis und Anwendung von Gaskomplexen beim Chemischen Transport. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 403, 116.
- [46] H. Schäfer, Gaskomplexe mit den Komponenten AlCl₃, AlI₃ oder FeCl₃, ihre Häufigkeit und Stabilität. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 414, 151.
- [47] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt, *Chemische Transportreaktionen*. De Gruyter, Berlin, **2010**.
- [48] H. H. Anderson, L. B. Asprey, Solvent extraction process for plutonium. US2924506 A.
- [49] F. Lux, G. Wirth, K. W. Bagnall, Uranpentabromid und UOBr₃ · 2.5 DMA, eine Uran(IV)-Uran(VI)-Verbindung. *Chem. Ber.* **1970**, 103, 2807.
- [50] E. Zintl, O. Kohn, Über radikal-artige Alkalisalze einer neuen Stickstoff-Sauerstoff-Säure. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B.* **1928**, 61, 189.
- [51] G. W. Halstead, P. G. Eller, R. T. Paine, 35. Uranium(V) fluorides and alkoxides. in *Inorganic Syntheses*, (Ed. J. P. Fackler) John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, p. 162, **1982**.
- [52] D. Brown, J. A. Berry, J. H. Holloway, Halogen exchange reactions involving uranium-(V) and -(VI) halides. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1385.
- [53] T. A. O'Donnell, P. W. Wilson, H. J. Hurst, Uranium hexachloride: (Hexachlorouranium). *Inorg. Synth.* **1976**, 16, 153.
- [54] I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, Uranium hexafluoride: laboratory scale synthesis, coordination behaviour towards nitriles and Raman spectra. *Inorg. Chim. Acta.* **1994**, 215, 5.
- [55] J. H. Levy, J. C. Taylor, P. W. Wilson, The crystal structure of uranium pentabromide by powder neutron diffraction. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, 40, 1055.
- [56] R. M. Douglass, E. Staritzky, Crystallographic data. 153. Uranium tetrabromide, UBr₄. *Anal. Chem.* **1957**, 29, 459.
- [57] J. C. Taylor, P. W. Wilson, The crystal structure of uranium tetrabromide by X-ray and neutron diffraction. *Acta Crystallogr. B* **1974**, 30, 2664.
- [58] J. H. Levy, J. C. Taylor, P. W. Wilson, The structure of uranium(III) triiodide by neutron diffraction. *Acta Crystallogr. B* **1975**, 31, 880.
- [59] A. Murasik, P. Fischer, W. Szczepaniak, Neutron diffraction study of long-range antiferromagnetic order and crystal structure of uranium (III) tri-iodide. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1981**, 14, 1847.
- [60] H. J. Berthold, H. Knecht, Ammoniakate und Ammonolyse von Urantetrachlorid. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 366, 249.
- [61] G. Beck, Energetische Betrachtungen über die Valenzfelder der Ammoniakate. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, 206, 416.
- [62] P. Spacu, Über die Ammoniakate der Uran-VI- und Uran-IV-chloride. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1936**, 230, 181.
- [63] H. J. Berthold, H. Knecht, Ammoniakate und Ammonolyse von Urantrichlorid. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 356, 151.
- [64] F. W. Bergstrom, The action of ammonia and of a solution of potassium amide in liquid ammonia on certain halides of molybdenum and tungsten. *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, 47, 2317.
- [65] J. M. Cleveland, G. H. Bryan, C. R. Heiple, R. J. Sironen, A new, low-temperature synthesis of plutonium and uranium nitrides. *Nucl. Technol.* **1975**, 25, 541.

- [66] E. Gübelin, K. Schmetzer, Gemstones with alexandrite effect. *Gems Gemol.* **1982**, *18*, 197.
- [67] Y. Liu, J. Shigley, E. Fritsch, S. Hemphill, The "alexandrite effect" in gemstones. *Color Res. Appl.* **1994**, *19*, 186.
- [68] F. Kraus, S. A. Baer, UF₆ and UF₄ in liquid ammonia: [UF₇(NH₃)]³⁻ and [UF₄(NH₃)₄]. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8269.
- [69] A. S. Wolf, J. C. Posey, K. E. Rapp, α -Uranium pentafluoride. I. Characterization. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 751.
- [70] L. B. Asprey, R. T. Paine, One-electron reduction synthesis of uranium pentafluoride. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 920.
- [71] A. Blair, H. Ihle, The thermal decomposition and thermodynamic properties of uranium pentabromide. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 3795.
- [72] G. S. Smith, Q. Johnson, P. E. Elson, The crystal structure of uranium pentachloride. *Acta Cryst.* **1967**, *22*, 300.
- [73] R. R. Ryan, R. A. Penneman, L. B. Asprey, Single-crystal X-ray study of beta-uranium pentafluoride. The eight coordination of U(V). *Acta Crystallogr. B.* **1976**, *32*, 3311.
- [74] U. Müller, W. Kolitsch, Die Kristallstruktur einer triklinen Modifikation von Uranpentachlorid. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *410*, 32.
- [75] R. Benz, R. M. Douglass, F. H. Kruse, R. A. Penneman, B. T. Abdo, Preparation and properties of several ammonium uranium (IV) and ammonium plutonium (IV) fluorides. *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 799.
- [76] F. Kraus, Fluorine chemistry meets liquid ammonia. *Biolnorg. React. Mech.* **2012**, *8*, 29.
- [77] A. Rosenzweig, D. T. Cromer, The crystal structure of (NH₄)₄UF₈. *Acta Crystallogr. B.* **1970**, *26*, 38.
- [78] I. Olovsson, K. Lunde, J.-E. Lindgren, E. Varde, G. Westin, The crystal structures of the triamines of the ammonium halides. *Acta Chem. Scand.* **1960**, *14*, 1453.
- [79] P. Woidy, A. J. Karttunen, S. S. Rudel, F. Kraus, The reactions of TiCl₃, and of UF₄ with TiCl₃ in liquid ammonia: unusual coordination spheres in [Ti(NH₃)₈]Cl₃ · 6NH₃ and [UF(NH₃)₈]Cl₃ · 3.5NH₃. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11826.
- [80] R. Juza, A. Mehne, Über die Ammoniakate des Kalium-, Rubidium- und Cäsiumamids. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1959**, *299*, 41.
- [81] P. W. Schenk, H. Tulhoff, Das System Kaliumamid/Ammoniak. *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 943.
- [82] H. Hunt, L. Boncyk, Liquid ammonia as a solvent. III. The solubility of inorganic salts at 25°. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 3528.
- [83] F. W. Bergstrom, W. C. Fernelius, The chemistry of the alkali amides. *Chem. Rev.* **1933**, *12*, 43.
- [84] K. W. Bagnall, J. L. Baptista, A uranium(IV) chlorocyanide complex. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 2283.
- [85] P. Woidy, F. Kraus, Crystal structure of [UO₂(NH₃)₅]NO₃ · NH₃. *Acta Crystallogr. E* **2016**, *72*, 1710.
- [86] P. Woidy, M. Bühl, F. Kraus, [UO₂(NH₃)₅]Br₂ · NH₃: synthesis, crystal structure, and speciation in liquid ammonia solution by first-principles molecular dynamics simulations. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7332.
- [87] W. Manchot, W. Kampschulte, Über die sauren Eigenschaften des Ozons. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 4984.
- [88] W. Manchot, Über die Einwirkung von Ozon auf Ammoniak. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B.* **1930**, *63*, 1225.
- [89] J. Jander, U. Engelhardt, Untersuchungen an Stickstoff-Jod-Verbindungen. IV. Präparative und infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Existenz von Mono- und Dijodamin. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *341*, 146.
- [90] J. Jander, U. Engelhardt, Untersuchungen an Stickstoff-Jod-Verbindungen. III. Über Jod-Ammoniak-Addukte und die Reaktion zwischen Jod und Ammoniak. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *339*, 225.
- [91] J. Jander, K. Knuth, R. Minkwitz, W. Renz, Synthesis and structure of haloamines. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 755.
- [92] I. Kalnins, G. Gibson, The interaction of uranyl chloride with hydrazine, ammonia and amines. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, *11*, 115.
- [93] J. Prigent, M. Guegin, Étude de la décomposition thermique du chlorure d'uranyle monohydraté. *Compt. Rend.* **1964**, *258*, 4069.
- [94] P. Woidy, A. J. Karttunen, F. Kraus, Uranyl halides from liquid ammonia: [UO₂(NH₃)₅]Cl₂ · NH₃ and [UO₂F₂(NH₃)₃] · 2NH₃ and their decomposition products [UO₂Cl₂(NH₃)₃] and [UO₂F₂(NH₃)₃]. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2044.
- [95] D. M. H. Kern, E. F. Orlemann, The potential of the uranium(V), uranium(VI) couple and the kinetics of uranium(V) disproportionation in perchlorate media. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2102.
- [96] P. Woidy, F. Kraus, Crystal structure of Cs₂[Th(NO₃)₆]. *Acta Crystallogr. E* **2014**, *70*, 98.
- [97] P. Woidy, F. Kraus, [Th₁₀(μ-F₁₂)(μ₃-O₄)(μ₄-O₄)(NH₃)₂₂](NO₃)₈ · 19.6 NH₃ – the largest thorium complex from solution known to date. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 1547.

7.8 On the Quest to Complexes of $N\equiv U\equiv N$, the Nitrogen Analogue of the Uranyl Cation

Stefan S. Rudel,^[a] Antti J. Karttunen,^[b] Matthias Müller,^[a] Florian Kraus^[a]

[a] Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße 4, 35032 Marburg (Germany)

[b] Department of Chemistry and Materials Science,
Aalto University, 00076 Aalto (Finland)

2019, submitted.

On the Quest to Complexes of $\text{N}\equiv\text{U}\equiv\text{N}$, the Nitrogen Analogue of the Uranyl Cation

Stefan S. Rudel, Antti J. Karttunen, Matthias Müller, Florian Kraus

Uranium is a key element in the nuclear fuel cycle. Its aqueous chemistry is dominated by the linear uranyl cation $[\text{UO}_2]^{2+}$. If the O atoms are replaced virtually by N atoms, UN_2 results. Here, we present a complex of the $[\text{UN}_2]$ molecule, which is the first example of such a species isolated outside an argon matrix. It was obtained in form of two different compounds by the reaction of the uranium pentahalides UCl_5 or UBr_5 with anhydrous liquid ammonia. The $[\text{UN}_2]$ moieties are linear with the U atoms coordinated by five additional ammine ligands. This results in the typical pentagonal bipyramidal coordination sphere of $[\text{UO}_2(\text{L})_5]^{2+}$. The nitrido ligands are additionally coordinated via their lone pairs by Lewis acidic $[\text{U}(\text{NH}_3)_8]^{4+}$ ligands and almost linear, trinuclear complex cations result. The $[\text{UN}_2]$ -containing compounds were characterized by single crystal X-ray diffraction, Raman and IR spectroscopy, as well as quantum chemical calculations. Investigation of their decomposition products evidences the absence of oxygen atoms. Quantum chemical calculations clearly show the presence of $\text{U}\equiv\text{N}$ triple bonds within the $[\text{UN}_2]$ moieties.

While the uranyl cation $[\text{UO}_2]^{2+}$ is the prevalent species in uranium chemistry, its isoelectronic nitrogen analogue $[\text{UN}_2]$ has not been encountered yet outside an argon matrix.¹⁻³ Under such conditions, however also complexes of $[\text{UN}_2]$ with one to five dinitrogen ligands as $[\text{UN}_2(\text{N}_2)_x]$ ($x = 1$ to 5) have been observed.⁴ Uranium nitrides are of special interest, as they have shown promising catalytic properties such as CO_2 or N_2 activation, and are investigated as a future fuel in generation IV nuclear reactors as well as space power and propulsion systems.⁵⁻¹³ The investigation of multiple bonding to uranium atoms is a grand challenge for preparative and theoretical chemistry alike.¹⁴⁻¹⁶ Previous works utilized very elaborate ligands to stabilize such compounds in order to counter the high reactivity of terminal uranium nitrides towards organic solvents and reagents.^{14,17,18} Here we report on $[\text{UN}_2]$, a linear

$[N\equiv U\equiv N]$ moiety which is stabilized only by the coordination of Lewis acidic uranium(IV) ammine cations and ammonia molecules. The species occurs as a metastable intermediate of the disproportionation and ammonolysis of the uranium pentahalides UCl_5 and UBr_5 . Choosing liquid ammonia as both reactant and solvent prevents side reactions leading to non-nitrogen based products, which is a special benefit with regard to the synthesis of ceramic nuclear fuels, where carbide and oxide contamination is detrimental.¹⁰

Results and Discussion

We reacted UBr_5 with ammonia at $-78\text{ }^\circ\text{C}$, receiving a yellow-green suspension and a slight evolution of nitrogen gas. The compound $[(NH_3)_8U(\mu-N)(NH_3)_5U(\mu-N)U(NH_3)_8]Br_8\cdot 26NH_3$, ($1Br_8\cdot 26NH_3$) crystallized (idealized Eq. 1) after two weeks at $-40\text{ }^\circ\text{C}$. X-ray crystal structure determination under consistent cooling and strict exclusion of air revealed a linear tri-nuclear uranium complex with N-bridged uranium atoms (Figure 1a) that are additionally coordinated by NH_3 ligands.

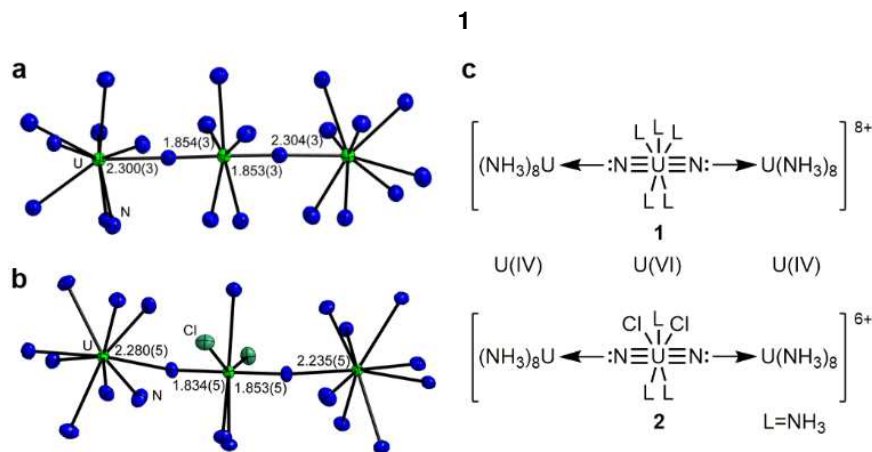
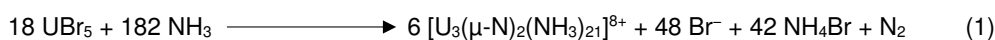
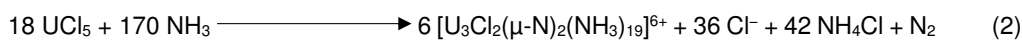


Figure 1. Sections of the crystal structures containing cations **1** (a) and **2** (b) showing the central $N\equiv U\equiv N$ units in the respective cations with atom distances in Å. **c** shows representative Lewis structures of the cations.

The U atoms in the cationic complex **1** are of mixed valence, as the number of Br^- counter-ions dictate its total charge of $8+$. Regarding the differing lengths of the $U-(\mu-N)$ bonds, the only reasonable assignment of oxidation numbers is $+VI$ for the central U atom, referred to as U_{cen} , and $+IV$ for the terminal U atoms (U_{ter}). In many nitrogen-bridged uranium complexes, the nitride ligand is stabilized to

such an extent that the compounds are better described as imides, $U=NR$, rather than $U\equiv N$.^{9,12,19,20} In cation **1**, the $U_{\text{cen}}-(\mu\text{-N})$ bond lengths of 1.853(3) and 1.854(3) Å are of course longer than those calculated for molecular $N\equiv U\equiv N$, $NUN(N_2)_5$, and $N\equiv UF_3$ (1.717,²¹ 1.753⁴ and 1.759 Å,²² respectively) but close to the terminal $U(VI)\equiv N$ triple bonds reported for $[U(N)(N(CH_2NSi-Pr_3)_3)]$ (1.799(7) Å). They are equal, within the tripled standard uncertainty, to those in $[Na(12\text{-crown-4})_2][U(N)(N(CH_2NSi-Pr_3)_3)]$ (1.825(15) Å)^{14,18} and considerably shorter than in $(C_6F_5)_3B-N\equiv U(N[t-Bu](3,5\text{-Me}_2C_6H_3))_3$ (1.880(4) Å).²³ Consequently, the $U_{\text{ter}}-(\mu\text{-N})$ distances of 2.304(3) and 2.300(3) Å are longer than in single bonded uranium(IV) nitrido complexes like $[(C_5Me_5U(\mu\text{-I})_2)_3N]$ (2.138(3) to 2.157(3) Å).²⁴ Double bonded imido ligands typically show significantly longer $U=N$ bonds (1.920(2) to 2.086 Å).^{25,26} Some uranyl-analogous diimido complexes exhibit extremely short $U-N$ distances in the range of $U(VI)\equiv N$ triple bonds, like 1.848(4) Å in $[U(Nt\text{-Bu})_2I_2(THF)_2]$.¹⁶ This might be attributed to the small coordination number of six and the relatively small ligands. The $U_{\text{cen}}-(\mu\text{-N})-U_{\text{ter}}$ angles of cation **1** are close to 180° ($177.98(14)^\circ$ and $178.44(17)^\circ$), as is the $(\mu\text{-N})-U_{\text{cen}}-(\mu\text{-N})$ angle ($179.07(11)^\circ$). This is expected for the species $[N\equiv U\equiv N]$. The pentagonal-bipyramidal coordination of the U_{cen} atom is also common in uranyl chemistry.^{16,27,28} We interpret cation **1** with the Lewis structure depicted in Figure 1c (top). The central moiety represents the nitrido analogue of a pentaammine uranyl(VI) cation, $[UN_2(NH_3)_5]$, which is stabilized by the weaker coordination of two $[U(NH_3)_8]^{4+}$ cations to the nitrido ligands.

The similar, $[UN_2]$ containing compound $[(NH_3)_8U(\mu\text{-N})Cl_2(NH_3)_3U(\mu\text{-N})U(NH_3)_8]Cl_6\cdot 6NH_3$, ($2Cl_6\cdot 6NH_3$), is formed by reaction of UCl_5 with ammonia (idealized Eq. 2).



2

Compared to cation **1**, two ammine ligands of the U_{cen} atom are replaced by chlorido ligands (Figure 1b and c, bottom), lowering the total charge of the complex to 6+. Compared to the U_{ter} atoms, the U_{cen} atom is the chemically harder since higher valent atom. Expectedly, the hard Cl^- anion preferably coordinates to this atom. For other examples of this behavior see the literature.²⁷ The $U_{\text{cen}}-(\mu\text{-N})$ atom distances of **2** (1.834(5) and 1.853(5) Å) are equal within the doubled standard uncertainty. The appendant $U_{\text{cen}}-(\mu\text{-N})-U_{\text{ter}}$ angles however are with $170.9(3)$ and $172.4(3)^\circ$ slightly smaller compared

to those in cation **1**, which we attribute to the steric demand of the bound Cl atoms. The U–Cl atom distances (2.837(1) and 2.807(1) Å) in cation **2** are considerably longer than in [(py)₃UO₂Cl₂] (2.693(1) and 2.734(1) Å),²⁸ which is attributed to the higher covalence of the U–N bond in comparison to the U–O bond. However, the Cl–U–Cl angle (149.99(4)°) of cation **2** is still comparable to the corresponding angle of [(py)₃UO₂Cl₂] (146.80(4)°).²⁸

Quantum chemical structure optimizations reproduce the structural motives observed in the solid state (hybrid density functional theory, DFT, see SI). The calculated $U_{\text{cen}}\equiv N$ distances for cations **1** and **2** (1.83 and 1.82 Å, respectively) are only slightly smaller than the observed ones (Table S1) but longer than those calculated for free NUN (1.71 Å). This is attributed to the additional ammine ligands in cations **1** and **2** as can be shown by comparison with a hypothetical [UN₂(NH₃)₅] complex, which is analogous to the known [UO₂(NH₃)₅]²⁺ cation.²⁷ Here, the U≡N distance increases to 1.77 Å, which is much closer to the distances observed in cations **1** and **2**. This is compliant with the elongated U≡N distance in matrix isolated [UN₂(N₂)₅].⁴ We investigated the bonding in the cations by using Intrinsic Bond Orbitals (IBOs, see SI) (Fig 2 and Figure S1).²⁹ The IBOs of the [UN₂] moiety of cation **1** (Figure 2a) prove to be very similar to free UN₂ and the U_{cen} contribution is only slightly lessened due to the coordination of the five ammine ligands. With two σ - and four π -bonds, the formulation of the [UN₂]

species as $[N\equiv U\equiv N]$ becomes obvious. The IBO analysis of free UN_2 is in line with the canonical molecular orbital analysis presented for UN_2 previously.^{2,30,31}

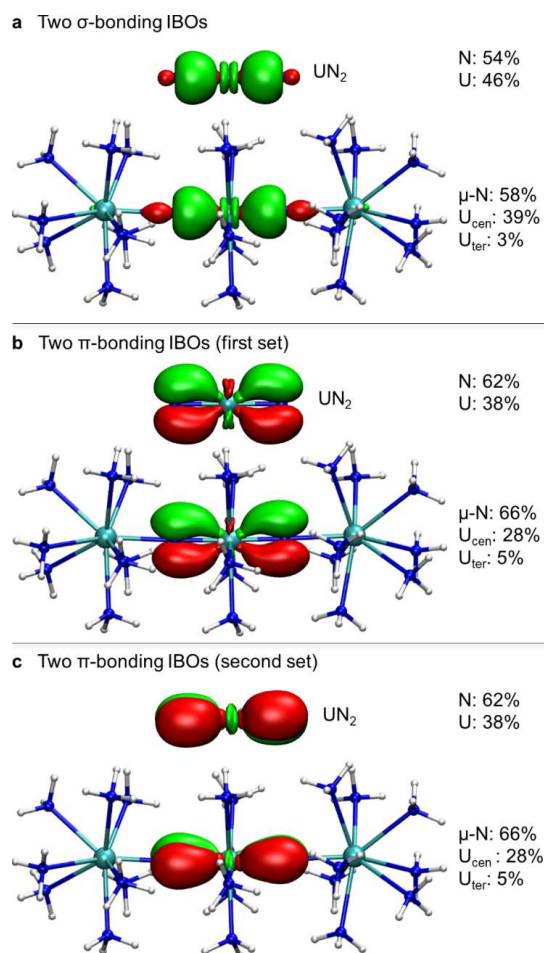


Figure 2. Intrinsic Bond Orbitals (IBOs) corresponding to the $U\equiv N$ triple bonds in the UN_2 molecule and cation **1**. The red and green orbitals are the IBOs, while cyan, blue, and white denote U, N, and H atoms, respectively. Each subfigure in a-c shows two IBOs for both UN_2 and cation **1**. The listed percentages show the contribution of each atom in the IBO. In a purely covalent two-atomic bond, each atom would contribute 50%. Isovalue for IBO isosurface plots is 0.08 a.u.

While the Lewis structure is consistent with that of the uranyl ion, $[O\equiv U\equiv O]^{2+}$, the differences in electronegativity of N and O influence the extent of covalence of the triple bonding. The bonding analysis (Table S2) shows the bonds in free UN_2 to be the most covalent. The ionic character of the $U\equiv X$ triple bonds ($X = N, O$) increases from $[UN_2(NH_3)_5]$ over cations **1** and **2**, to free $[UO_2^{2+}]$ and $[UO_2(NH_3)_5]^{2+}$, as the contribution of the U atom to the σ - and π -orbitals decreases in this order. The Intrinsic Atomic Orbital (IAO) partial charges of free UN_2 are in agreement with the CASSCF Mulliken

partial charges reported previously.² The U atoms of cations **1** and **2** naturally carry a higher partial charge compared with neutral $[UN_2(NH_3)_5]$. However, despite their oxidation state of +VI, the U_{cen} atoms only carry partial charges of +0.78 and +0.70, respectively, as a result of the covalent character of the $U\equiv N$ triple bonds. The IBOs (Figure S1) indicate a $U_{ter}-(\mu-N)$ interaction which is similar to the $U-NH_3$ contacts. This is represented by the dative single bonds in the Lewis pictures given in Figure 1c).

The sensitivity of compounds $1Br_8\cdot 26NH_3$ and $2Cl_6\cdot 6NH_3$ against air and moisture and especially their rapid decomposition at temperatures above the boiling point of ammonia – if not under pressurized ammonia – prevented many analyses, as at least the transfer of a compound into most analytical instruments must happen at room temperature. However, we were able to obtain Raman spectra in situ by using thin-walled fused silica ampoules as reaction vessels. All spectra (Figure S2) show bands in the region of 888 to 955 cm^{-1} , which can be assigned to the $U\equiv N$ stretching vibrations of triple bonded uranium nitrides. Organic imido complexes usually show absorption in the 1200 cm^{-1} region, which however is a coupling of the UN and NC resonance.¹⁶ The $U=NH$ stretch in $N\equiv U=N-H$ is observed at 752 cm^{-1} .²

Crystals of $1Br_8\cdot 26NH_3$ grown at $-40\text{ }^\circ C$, as well as their surrounding powder, show a main band at 936 cm^{-1} and two smaller bands at 876 and 955 cm^{-1} (Figure S2a). The main band is in accordance with the terminal nitrides NUF_3 (937 cm^{-1}) and $[UN(N(CH_2CH_2NSi-Pr_3)_3)][Na(12-crown-4)_2]$ (936 cm^{-1}), while a band at 955 cm^{-1} was reported for $[U(\mu-N)(\mu-Na)(N(CH_2CH_2NSi-Pr_3)_3)_2]$, which is close to the 966 cm^{-1} stretch of $N\equiv U=N-H$.^{2,18,22} The $U\equiv N$ stretch of $[UN(N(CH_2CH_2NSi-Pr_3)_3)]$ was observed at 914 cm^{-1} .¹⁴ Four bands at 3145, 3213, 3291 and 3347 cm^{-1} can be assigned to the NH stretch of the ammine ligands.³² Our simulated Raman spectra for the isolated cations show the symmetric stretching vibration of the $U\equiv N$ triple bonds of cation **1** (Figure S3) at 950 cm^{-1} and for free, gas-phase UN_2 at 1117 cm^{-1} . The deviation compared with the experimental value for the $[NUN]$ molecule inside an argon matrix (1051 cm^{-1}) is due to additional ligands binding to the U atom, as also observed for the matrix-isolated $[UN_2(N_2)_x]$ complexes ($x = 1$ to 5).^{3,4} Additionally, the matrix effect and the harmonic approximations used in the calculations lead to deviations.¹ Naturally, all $[UN_2]$ molecules coordinated by additional ligands will show bands at lower frequencies in comparison to an isolated $[NUN]$ molecule.

During the measurement at room temperature under pressurized liquid ammonia, crystals of $1\text{Br}_8\cdot 26\text{NH}_3$ irreversibly decompose and recrystallize to an unknown compound that shows a single band at 895 cm^{-1} (Figure S2b), which is still in the range of strong U–N interactions. The Raman spectrum of the surrounding powder reveals a mixture of $1\text{Br}_8\cdot 26\text{NH}_3$ and the unknown decomposition product. Compound $2\text{Cl}_6\cdot 6\text{NH}_3$ generates a similar spectrum with a major band at 887 cm^{-1} , a small band at 913 cm^{-1} and the U–Cl stretch at 357 cm^{-1} . The calculated value for the symmetric stretch of the $\text{U}\equiv\text{N}$ triple bonds in cation **2** (Figure S3) is 969 cm^{-1} . The deviations are due to the measurement on the solid compounds at room temperature where the molecules are less symmetric in contrast to the calculations of the highly symmetric cations in the gas phase at 0 K.

The very oxophilic nature of uranium could undoubtedly lead to oxygen-containing compounds during the syntheses and the distinction of nitrogen and oxygen atoms in an X-ray experiment is usually regarded as difficult due to the similar atomic form factors. So, one could argue that not [NUN] but $[\text{UO}_2]^{2+}$ or $[\text{UO}_2]^+$ complexes were obtained instead.

Besides our spectroscopic data (see above) that shows the lack of U–O stretching vibrations, and the compliance with our quantum chemical structure optimizations, also the single crystal X-ray diffraction refinements alone show significant differences suitable to distinguish N from O atoms in these cases.

A first substantial argument is the number of anions in the unit cell, dictating the total charge of the uranium complexes. If the μ -bridging atoms were O atoms, all the U atoms would have to be in equal oxidation state (+IV). However, the highly asymmetric position of the bridging atoms between U_{cen} and U_{ter} does not correspond to such a model and is additionally in stark contrast with usual U–O bond lengths in other molecular μ -oxido-bridged uranium complexes, where roughly symmetric bonds with distances around 2.1 \AA are encountered.^{33–35} However, in our cases we observe circa 1.85 \AA to the U_{cen} and circa 2.3 \AA to the U_{ter} atoms. In consequence, we would have to have overlooked additional anions, or the oxidation states of some uranium atoms would have to be lower if $[\text{UO}_2]^{2+}$ or $[\text{UO}_2]^+$ cations were present. While additional bromide or chloride anions would undoubtedly be hard to overlook in X-ray crystal structure analyses of this type, one could argue that X-ray diffraction does not allow to distinguish ammonia of crystallization from ammonium cations or amide anions, especially if the H atoms of those species cannot be located. In consequence our assignments of charges of the cations and the oxidation

states of the U atoms could be wrong. However, “free”, non-coordinating amide anions in the crystal structure can easily be ruled out. As NH_2^- anions are much stronger ligands than NH_3 molecules, amide ions would coordinate to uranium and could be distinguished from ammine ligands by distinctly shorter U–N distances.²⁷

If the oxidation states of the U atoms in our cations would be lower than stated above, then additional NH_4^+ cations would have to be present. However, ammonium cations are usually surrounded by ammonia molecules in the form of $[NH_4(NH_3)_x]$ ($x = 1$ to 4) in ammoniates.^{36–40} The $NH_4^+\cdots NH_3$ hydrogen bonds in these ammine-ammonium cations are significantly shorter than $H_2N-H\cdots NH_3$ hydrogen bonds between ammonia molecules of crystallization. To the best of our knowledge, every reported crystal structure containing $[NH_4(NH_3)_x]^+$ cations, shows $NH_4^+\cdots NH_3$ distances in a range from 2.8 to 2.9 Å. The absence of such short N \cdots N distances between the nitrogen atoms in compounds $1Br_8\cdot 26NH_3$ and $2Cl_6\cdot 6NH_3$ indicates the absence of NH_4^+ cations in the crystal structures and our assignments of oxidation states given above appear correct. Furthermore, lower oxidation states for uranium than +IV in the complexes are highly unlikely, as the starting materials are the pentahalides and uranium(IV) compounds are thermodynamically stable in liquid ammonia, so further reduction will not occur without an additional reducing agent.²⁷

If we freely refine the site occupation factor of the μ -bridging N atoms, values of 1.072(13) and 1.074(13) are obtained in the case of cation **1**, and 1.11(3) and 1.16(3) for cation **2** (see Supplementary Table 1). Both values are close to unity as is expected for a correct atom type assignment. The isotropic displacement parameters (U_{iso}) of μ -bridging N atoms are similar with circa 0.02 (for the chloride circa 0.013) to those of the other N atoms (ammine ligands) in the structure which indicates that their assignment as N atoms is correct. If we change the atom assignment for the μ -bridging atoms to oxygen, their isotropic displacement parameters increase to circa 0.03 (for the chloride to 0.02), which does not compare with the other N atoms; it should, however, as O and N have rather similar atomic form factors. This indicates that less electron density must occupy the μ -bridging positions. That is the atom assignment as N instead of O is much more plausible. Additionally, the μ -bridging N atoms are tightly

bound in between the U_{cen} and U_{ter} atoms, so their displacement ellipsoids should be slightly smaller in comparison to N atoms of ammonia molecules of solvation which are less tightly bound in the crystal structure. This is observed for the μ -bridging atoms being N atoms, but not if they are replaced by O atoms. If we use μ -bridging O atoms and freely refine their site occupancy factors (SOF), they become smaller (in cation **1** ca. 0.85, in cation **2** ca. 0.89) and deviate much more from unity in comparison. This also indicates that less electron density must occupy this position, so the assignment of the μ -bridging atoms as N instead of O is obvious.

Prolonged storage of compounds $1\text{Br}_8\cdot 26\text{NH}_3$ and $2\text{Cl}_6\cdot 6\text{NH}_3$ in liquid ammonia for several weeks shows them to be only metastable, even at -40°C . Both decompose to a pale-yellow powder. From the remains of compound $1\text{Br}_8\cdot 26\text{NH}_3$ the yellow uranium(IV) compound $[\text{U}(\text{NH}_3)_{10}]\text{Br}_4\cdot 9\text{NH}_3$ crystallized,²⁷ and NH_4Br and NH_4Cl , respectively, are present in the decomposition products after evaporation of the solvent ammonia. The IR spectra (Figure S4) shows bands assigned to coordinated NH_3 but no signs of any oxidic or $[\text{UO}_2]^{2+}$ impurities ($\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$: $\sim 911 - 960\text{ cm}^{-1}$).⁴¹ Bands at 769 and 842 cm^{-1} , which is in the range assigned to the stretching frequency of $[\text{UO}_2]^{2+}$ ($\sim 797\text{ cm}^{-1}$),⁴² appear only in the spectrum of the bromide. For the unambiguous exclusion of the presence of O atoms, the residue of compound $1\text{Br}_8\cdot 26\text{NH}_3$ was warmed inside a sealed steel ampoule under argon to 600°C and cooled down to room temperature. UNBr and UBr_3 were formed as the main products as was shown by powder X-ray diffraction analysis (Figure S5). If oxidic impurities in form of uranyl ions would have been present, then UO_2 should have been formed during heating in an amount of approximately 30 %, which cannot be overlooked. In the powder X-ray pattern, we observe weak reflections of an unknown crystalline phase, which can neither be assigned to any known uranium oxide nor to any known uranyl compound.

The combination of spectroscopic investigations, crystallographic studies, as well as chemical reasoning allows us to exclude the presence of O atoms in compounds $1\text{Br}_8\cdot 26\text{NH}_3$ and $2\text{Cl}_6\cdot 6\text{NH}_3$.

Methods

All work was carried out under the exclusion of moisture and air in an atmosphere of dried and purified argon (Praxair 5.0, passed through titanium sponge at 800 °C) using vacuum glass lines or a glove box (MBraun). All glass vessels were flame dried under vacuum before use. Liquid ammonia (Air Liquide, 99.98%) was dried and stored over sodium (VWR) in a special vacuum glass line. BCl_3 (Merck, >99%) was distilled *in vacuo* and portioned into flame sealed glass ampoules. U turnings were washed with nitric acid, deionized water, and acetone, and dried in vacuum before use. Br_2 was stirred with P_4O_{10} , sublimed twice and stored over fresh P_4O_{10} . UF_5 was synthesized by the photoreduction of UF_6 with CO .⁴³ UCl_5 was synthesized by metathesis of UF_5 and BCl_3 in FEP-vessels which were dried in *in vacuo* at 100 °C.⁴⁴ UBr_5 was prepared from the elements.²⁷ The purity was checked with powder X-ray diffraction, IR and Raman spectroscopy.

$[\text{U}_3(\mu\text{-N})_2(\text{NH}_3)_{21}]\text{Br}_8\cdot 26\text{NH}_3$ ($1\text{Br}_8\cdot 26\text{NH}_3$), Henicosaammine-1 $\kappa^8\text{N}$,2 $\kappa^8\text{N}$,3 $\kappa^5\text{N}$ -di- μ -nitrido-1:3 $\kappa^2\text{N}$;2:3 $\kappa^2\text{N}$ -diuranium(IV)uranium(VI) bromide – ammonia(1/26)

UBr_5 (220 mg, 0.35 mmol) was treated with liquid ammonia (~5 mL) inside a reaction tube at -78 °C. After two weeks of storage at -40 °C, green flat rod-shaped crystals of compound $1\text{Br}_8\cdot 26\text{NH}_3$ admixed with NH_4Br and an unknown powder were obtained.

Further details of the crystal structure investigation(s) may be obtained from FIZ Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (fax: (+49)7247-808-666; e-mail: [crysdata\(at\)fiz-karlsruhe\(dot\)de](mailto:crysdata(at)fiz-karlsruhe(dot)de), on quoting the deposition number CSD-1868200.

$[\text{U}_3\text{Cl}_2(\mu\text{-N})_2(\text{NH}_3)_{19}]\text{Cl}_6\cdot 6\text{NH}_3$, ($2\text{Cl}_6\cdot 6\text{NH}_3$), Nonadecaammine-1 $\kappa^8\text{N}$,2 $\kappa^8\text{N}$,3 $\kappa^3\text{N}$ -dichlorido-3 $\kappa^2\text{Cl}$ -di- μ -nitrido-1:3 $\kappa^2\text{N}$;2:3 $\kappa^2\text{N}$ -diuranium(4+)uranium(6+) chloride – ammonia(1/6)

UCl_5 (33 mg, 0.08 mmol) was treated with liquid ammonia (~5 mL) in a flame sealed glass ampoule at -78 °C. The tube was sealed in *in vacuo* at -196 °C. After six weeks of storage at room temperature green rod-shaped crystals of compound $2\text{Cl}_6\cdot 6\text{NH}_3$ and NH_4Cl powder were obtained.

Further details of the crystal structure investigation(s) may be obtained from FIZ Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (fax: (+49)7247-808-666; e-mail: [crysdata\(at\)fiz-karlsruhe\(dot\)de](mailto:crysdata(at)fiz-karlsruhe(dot)de), on quoting the deposition number CSD-1868199.

Powder X-ray diffraction: Powder X-Ray diffraction patterns were recorded inside flame sealed borosilicate glass capillaries by using a STOE Stadi MP powder diffractometer with germanium monochromated $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ radiation and a Mythen1K detector. Phase analysis was carried out with the WinXPOW software package.⁴⁵

Single-crystal X-ray analyses: Single crystals were extracted from liquid ammonia at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, selected under exclusion of air in cooled perfluorinated polyether (Galden LS 230, Solvay Solexis) and mounted using the MiTeGen MicroLoop system. Data were collected at -173 K using a Stoe IPDS2/2T diffractometer with $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$) and processed with the Stoe X-Area software.⁴⁶ The diffraction data were scaled with the Laue Analyzer in X-Area corrected for absorption with the X-Red and X-Shape software.⁴⁷⁻⁴⁹ The structures were solved by using Direct Methods (SHELXS-97 ($1\text{Br}_8\cdot 26\text{NH}_3$) and SHELXT-14/5 ($2\text{Cl}_6\cdot 6\text{NH}_3$))^{50,51} and refined against F^2 (SHELXL-2016/6)⁵² using the ShelXle software package.⁵³

IR Spectroscopy: IR Spectra were recorded by using the PLATINUM ATR module on a Bruker Alpha FT-IR spectrometer with a spectral resolution of 4 cm^{-1} inside a glovebox. The data were treated with the OPUS software package and Origin 2017.⁵⁴

Raman Spectroscopy: Raman spectra were recorded with a Renishaw Raman microscope, using a frequency-doubled Nd:YAG Laser (532 nm wavelength). We reacted UBr_5 and UCl_5 , respectively, inside a flame-sealed fused silica tube with 0.5 mm wall thickness and 4 mm diameter. One sample of UBr_5 in ammonia was kept at $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$ until the measurement. The other samples were stored at room temperature for three days. Crystals, precipitated powder as well as the solutions, were subjected to Raman spectroscopy inside these tubes under the pressure of liquid ammonia at room temperature.

Computational details: Quantum chemical calculations were carried out using the TURBOMOLE program package.^{55,56} We used the PBE0 hybrid density functional method and a triple-zeta-valence quality basis set with polarization functions (def-TZVP).^{57–60} Scalar relativistic effects were taken into account by applying a 60-electron relativistic effective core potential for U.⁶¹ Multipole-accelerated resolution-of-the-identity technique was used to speed up the calculations.^{62–64} Further details are available from the Supporting Information.

Supplementary Information

For further details consider the supplementary information.

Acknowledgements

S.S. Rudel and F. Kraus thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft for generous funding. A. J. K. thanks CSC, the Finnish IT Center for Science, for computational resources. We thank Prof. Roling, Marburg, for using his Raman spectrometer. We thank Prof. U. Müller, Marburg, to bring [NUN] to our attention many years ago in Hirschegg.

References

1. Hunt, R. D., Yustein, J. T. & Andrews, L. Matrix infrared spectra of NUN formed by the insertion of uranium atoms into molecular nitrogen. *J. Chem. Phys.* **98**, 6070–6074 (1993).
2. Wang, X., Andrews, L., Vlasisavljevich, B. & Gagliardi, L. Combined Triple and Double Bonds to Uranium: The $N\equiv U=N-H$ Uranimine Nitride Molecule Prepared in Solid Argon. *Inorg. Chem.* **50**, 3826–3831 (2011).
3. Andrews, L. *et al.* Infrared Spectra and Electronic Structure Calculations for NN Complexes with U, UN, and NUN in Solid Argon, Neon, and Nitrogen. *J. Phys. Chem. A* **118**, 5289–5303 (2014).

4. Andrews, L., Wang, X., Gong, Y., Vlasisavljevich, B. & Gagliardi, L. Infrared Spectra and Electronic Structure Calculations for the $\text{NUN}(\text{NN})_{1-5}$ and $\text{NU}(\text{NN})_{1-6}$ Complexes in Solid Argon. *Inorg. Chem.* **52**, 9989–9993 (2013).
5. Falcone, M., Chatelain, L., Scopelliti, R., Živković, I. & Mazzanti, M. Nitrogen reduction and functionalization by a multimetallic uranium nitride complex. *Nature* **547**, 332–335 (2017).
6. Cleaves, P. A. *et al.* Terminal Uranium(V/VI) Nitride Activation of Carbon Dioxide and Carbon Disulfide: Factors Governing Diverse and Well-Defined Cleavage and Redox Reactions. *Chem. Eur. J.* **23**, 2950–2959 (2017).
7. Falcone, M., Poon, L. N., Fadaei, T. F. & Mazzanti, M. Reversible Dihydrogen Activation and Hydride Transfer by a Uranium Nitride Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 3697–3700 (2018).
8. Fox, A. R., Bart, S. C., Meyer, K. & Cummins, C. C. Towards uranium catalysts. *Nature* **455**, 341–349 (2008).
9. Fox, A. R., Arnold, P. L. & Cummins, C. C. Uranium–Nitrogen Multiple Bonding: Isostructural Anionic, Neutral, and Cationic Uranium Nitride Complexes Featuring a Linear $\text{U}=\text{N}=\text{U}$ Core. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 3250–3251 (2010).
10. Rogozkin, B. D., Stepennova, N. M., Bergman, G. A. & Proshkin, A. A. Thermochemical Stability, Radiation Testing, Fabrication, and Reprocessing of Mononitride Fuel. *At. Energ.* **95**, 835–844 (2003).
11. Matthews, R. B., Chidester, K. M., Hoth, C. W., Mason, R. E. & Petty, R. L. Fabrication and testing of uranium nitride fuel for space power reactors. *J. Nucl. Mat.* **151**, 345–345 (1988).
12. Diaconescu, P. Actinide chemistry: A tale of two nitrides. *Nat. Chem.* **2**, 705–706 (2010).
13. *Technology Roadmap Update for Generation IV Nuclear Energy Systems.* (2014).
14. King, D. M. *et al.* Isolation and characterization of a uranium(VI)–nitride triple bond. *Nat. Chem.* **5**, 482–488 (2013).

15. Gardner, B. M. *et al.* Triamidoamine uranium(IV)–arsenic complexes containing one-, two- and threefold U–As bonding interactions. *Nat. Chem.* **7**, 582–590 (2015).
16. Hayton, T. W. *et al.* Synthesis of Imido Analogs of the Uranyl Ion. *Science* **310**, 1941–1943 (2005).
17. King, D. M. & Liddle, S. T. Progress in molecular uranium-nitride chemistry. *Coord. Chem. Rev.* **266–267**, 2–15 (2014).
18. King, D. M. *et al.* Synthesis and Structure of a Terminal Uranium Nitride Complex. *Science* **337**, 717–720 (2012).
19. Camp, C., Pécaut, J. & Mazzanti, M. Tuning Uranium–Nitrogen Multiple Bond Formation with Ancillary Siloxide Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 12101–12111 (2013).
20. Evans, W. J., Kozimor, S. A. & Ziller, J. W. Molecular Octa-Uranium Rings with Alternating Nitride and Azide Bridges. *Science* **309**, 1835–1838 (2005).
21. Kushto, G. P., Souter, P. F. & Andrews, L. An infrared spectroscopic and quasirelativistic theoretical study of the coordination and activation of dinitrogen by thorium and uranium atoms. *J. Chem. Phys.* **108**, 7121–7130 (1998).
22. Andrews, L., Wang, X., Lindh, R., Roos, B. O. & Marsden, C. J. Simple $N\equiv UF_3$ and $P\equiv UF_3$ Molecules with Triple Bonds to Uranium. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 5366–5370 (2008).
23. Fox, A. R. & Cummins, C. C. Uranium–Nitrogen Multiple Bonding: The Case of a Four-Coordinate Uranium(VI) Nitridoborate Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 5716–5717 (2009).
24. Evans, W. J., Miller, K. A., Ziller, J. W. & Greaves, J. Analysis of Uranium Azide and Nitride Complexes by Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry. *Inorg. Chem.* **46**, 8008–8018 (2007).
25. Anderson, N. H. *et al.* Elucidating bonding preferences in tetrakis(imido)uranate(VI) dianions. *Nat. Chem.* **9**, 850 (2017).

26. Schmidt, A.-C., Heinemann, F. W., Maron, L. & Meyer, K. A Series of Uranium(IV, V, VI) Tritylimido Complexes, Their Molecular and Electronic Structures and Reactivity with CO₂. *Inorg. Chem.* **53**, 13142–13153 (2014).
27. Rudel, S. S. *et al.* Recent advances in the chemistry of uranium halides in anhydrous ammonia. *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **233**, 817–844 (2018).
28. Jean-Claude Berthet, Gerald Siddredi, Pierre Thuery & Michel Ephritikhine. Synthesis and crystal structure of pentavalent uranyl complexes. The remarkable stability of UO₂X (X = I, SO₃CF₃) in non-aqueous solutions. *Dalton Trans.* 3478–3494 (2009).
29. Knizia, G. Intrinsic Atomic Orbitals: An Unbiased Bridge between Quantum Theory and Chemical Concepts. *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 4834–4843 (2013).
30. Kaltsoyannis, N. Computational Study of Analogues of the Uranyl Ion Containing the –NUN– Unit: Density Functional Theory Calculations on UO₂²⁺, UON⁺, UN₂, UO(NPH₃)³⁺, U(NPH₃)₂⁴⁺, [UCl₄{NPR₃}₂] (R = H, Me), and [UOCl₄{NP(C₆H₅)₃}][–]. *Inorg. Chem.* **39**, 6009–6017 (2000).
31. Wei, F., Wu, G., Schwarz, W. H. E. & Li, J. Geometries, electronic structures, and excited states of UN₂, NUO⁺, and UO₂²⁺: a combined CCSD(T), RAS/CASPT2 and TDDFT study. *Theor. Chem. Acc.* **129**, 467–481 (2011).
32. Schmidt, K. H. & Müller, A. Vibrational Spectra and Force Constants of Pure Ammine Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **19**, 41–97 (1976).
33. Berthet, J.-C., Nierlich, M., Miquel, Y., Madic, C. & Ephritikhine, M. Selective complexation of uranium(III) over lanthanide(III) triflates by 2,2':6',2''-terpyridine. X-Ray crystal structures of [M(OTf)₃(terpy)₂] and [M(OTf)₂(terpy)₂(py)][OTf] (M = Nd, Ce, U) and of polynuclear μ-oxo uranium(IV) complexes resulting from hydrolysis. *Dalton Trans.* 369–379 (2005). doi:10.1039/B416189K
34. Fortier, S., Brown, J. L., Kaltsoyannis, N., Wu, G. & Hayton, T. W. Synthesis, Molecular and Electronic Structure of U^v(O)[N(SiMe₃)₂]₃. *Inorg. Chem.* **51**, 1625–1633 (2012).
35. Gardner, B. M. *et al.* Homologation and functionalization of carbon monoxide by a recyclable uranium complex. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **109**, 9265–9270 (2012).

36. Olovsson, I., Lunde, K., Lindgren, J.-E., Varde, E. & Westin, G. The crystal structures of the triammines of the ammonium halides. *Acta Chem. Scand.* **14**, 1453–1465 (1960).
37. Olovsson, I. The Crystal Structure of Tetrammineammonium Iodide. *Acta Chem. Scand.* **14**, 1466–1474 (1960).
38. Roßmeier, T. *Supramolekulare Chemie mit Ammoniak – Strukturchemie neuer Ammoniak-Proton-Komplexe.* (Regensburg, 2005).
39. Roßmeier, T., Reil, M. & Korber, N. First Characterization of the Ammine–Ammonium Complex $[(\text{NH}_4(\text{NH}_3)_4)_2(\mu\text{-NH}_3)_2]^{2+}$ in the Crystal Structure of $[\text{NH}_4(\text{NH}_3)_4][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\cdot\text{NH}_3$ and the $[\text{NH}_4(\text{NH}_3)_4]^+$ Complex in $[\text{NH}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Ca}(\text{NH}_3)_7]\text{As}_3\text{S}_6\cdot 2\text{NH}_3$ and $[\text{NH}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Ba}(\text{NH}_3)_8]\text{As}_3\text{S}_6\cdot\text{NH}_3$. *Inorg. Chem.* **43**, 2206–2212 (2004).
40. Roßmeier, T. & Korber, N. First Characterization of an Extended Ammonium-Ammonia Complex $[\text{NH}_4(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-NH}_3)_2]$ in the Crystal Structure of $[\text{NH}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]\cdot 2\text{NH}_3$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630**, 2665–2668 (2004).
41. Bullock, J. I. Raman and infrared spectroscopic studies of the uranyl ion: the symmetric stretching frequency, force constants, and bond lengths. *J. Chem. Soc., A* 781–784 (1969). doi:10.1039/J19690000781
42. Nocton, G. *et al.* Synthesis, Structure, and Bonding of Stable Complexes of Pentavalent Uranyl. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 495–508 (2010).
43. Scheibe, B., Rudel, S. S., Buchner, M. R., Karttunen, A. J. & Kraus, F. A 1D Coordination Polymer of UF_5 with HCN as a Ligand. *Chem. - Eur. J.* **23**, 291–295 (2017).
44. Brown, D., Berry, J. A. & Holloway, J. H. Halogen exchange reactions involving uranium-(V) and -(VI) halides. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1385–1388 (1982). doi:10.1039/DT9820001385
45. *STOE WinXPOW.* (STOE & Cie GmbH, 2011).
46. *X-Area.* (STOE & Cie GmbH, 2018).
47. *X-RED32.* (STOE & Cie GmbH, 2012).
48. *X-SHAPE.* (STOE & Cie GmbH, 2013).
49. *LANA.* (STOE & Cie GmbH, 2013).

50. Sheldrick, G. M. *SHELXS-97*. (1997).
51. Sheldrick, G. M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **71**, 3–8 (2015).
52. Sheldrick, G. M. *SHELXL-2016/6*. (2016).
53. Hübschle, C. B., Sheldrick, G. M. & Dittrich, B. ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL. *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1281–1284 (2011).
54. *OPUS*. (Bruker Optik GmbH, 2009).
55. Ahlrichs, R., Bär, M., Häser, M., Horn, H. & Kölmel, C. Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole. *Chem. Phys. Lett.* **162**, 165–169 (1989).
56. University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH. *TURBOMOLE*. (TURBOMOLE GmbH, 2017).
57. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
58. Adamo, C. & Barone, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.* **110**, 6158–6170 (1999).
59. Schäfer, A., Huber, C. & Ahlrichs, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **100**, 5829–5835 (1994).
60. Cao, X. & Dolg, M. Segmented contraction scheme for small-core actinide pseudopotential basis sets. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **673**, 203–209 (2004).
61. W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll & H. Preuss. Energy-adjusted pseudopotentials for the actinides. Parameter sets and test calculations for thorium and thorium monoxide. *J. Chem. Phys.* **100**, 7535–7542 (1994).
62. Eichkorn, K., Treutler, O., Öhm, H., Häser, M. & Ahlrichs, R. Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials. *Chem. Phys. Lett.* **240**, 283–290 (1995).
63. Weigend, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1057–1065 (2006).

64. Sierka, M., Hogekamp, A. & Ahlrichs, R. Fast evaluation of the Coulomb potential for electron densities using multipole accelerated resolution of identity approximation. *J. Chem. Phys.* **118**, 9136–9148 (2003).

Author Contributions

S. S. Rudel: Experiment planning and execution, single-crystal structure determinations, spectroscopic analytics, interpretations, manuscript;

A. J. Karttunen: Quantum chemical calculations, interpretations, manuscript;

M. Müller: Experimental work, manuscript;

F. Kraus: Research design, interpretations, manuscript, crystal structure, advisor

Author Information

Data were deposited with the CSD and within the Supporting Information.

The authors have no competing interests.

Reprints and permissions information is available at www.nature.com/reprints.

Correspondence and requests for materials should be addressed to f.kraus@uni-marburg.de

Figure Legends

Figure 3. Sections of the crystal structures containing cations **1** (a) and **2** (b) showing the central $N\equiv U\equiv N$ units in the respective cations with atom distances in Å. **c** shows representative Lewis structures of the cations.

Figure 4. Intrinsic Bond Orbitals (IBOs) corresponding to the $U\equiv N$ triple bonds in the UN_2 molecule and cation **1**. The red and green orbitals are the IBOs, while cyan, blue, and white denote U, N, and H atoms, respectively. Each subfigure in a-c shows two IBOs for both UN_2 and cation **1**. The listed percentages show the contribution of each atom in the IBO. In a purely covalent two-atomic bond, each atom would contribute 50%. Isovalue for IBO isosurface plots is 0.08 a.u.

Supplementary Information

Supplementary Methods

Computational details

1 and **2** were fully optimized without any symmetry constraints (C_1 point group). $[\text{UN}_2(\text{NH}_3)_5]$ and $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ were optimized in the C_{5h} point group, while for UN_2 and $[\text{UO}_2]^{2+}$, the D_{6h} point group was applied. Because the molecular calculations of the cations **1** and **2** lack the counteranions present in the solids, we applied the COSMO continuum solvation model to counter the rather high positive charge of the cations.⁶⁵ Harmonic frequency calculations were carried out on the optimized structures. For **1**, two imaginary frequencies corresponding to rotational motion of two ammonia ligands persisted even after several re-optimizations carried out by following the imaginary modes ($350i$ and $224i$ cm^{-1}). The imaginary modes probably arise because the highly charged (8+) cation has been cut out from the crystal field and embedded in a COSMO solvent field. Cation **2** with slightly lower charge (6+) does not show any imaginary modes. Molecular UN_2 , $[\text{UO}_2]^{2+}$, $[\text{UN}_2(\text{NH}_3)_5]$ and $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ were also confirmed to be true local minima. In the Raman spectrum calculations ($\lambda = 532$ nm; $T = 298.15$ K, unpolarized radiation, scattering angle of 90°),⁶⁶ the COSMO solvent model was not used in the calculation of the ground state or the dynamic polarizability derivatives. The Raman intensities are given relative to the most intensive peak. The final Raman spectra were convoluted using Lorentzian peak profiles with FWHM of 20 cm^{-1} . Intrinsic Atomic Orbitals (IAOs) and Bond Orbitals (IBOs)^{29,67} were used in the bonding analysis. For the IAO and IBO analysis of uranium, we used free-atom reference orbitals that are described below.

Additional details for the IBO reference orbitals

Like molecular orbitals, IBOs are not physical observables, but they can be considered as a physically well-defined form of localized molecular orbitals (MOs) designed for chemical interpretation.^{29,67} While delocalized canonical molecular orbitals are often difficult to connect to textbook-level chemical concepts, IBOs are a powerful technique to represent wavefunctions in an exact and a simple way.

The listed percentages show the contribution of each atom in the IBO (if the percentages do not add up exactly to 100%, some other atoms are giving minor contributions smaller than 1%). The interpretation of the IBOs is rather simple: In a purely covalent two-atomic bond, each atom would contribute 50%. The further the contributions differ from 50%, the more ionic the bond is. There can also be some minor contributions from other atoms.

Generation of IBOs requires a set of reference orbitals that have been obtained for an isolated atom and Knizia proposed to derive the reference orbitals from the triple-zeta-valence cc-pVTZ basis set.^{29,67} TURBOMOLE basis set library includes IBO reference orbitals based on cc-pVTZ or cc-pVTZ-PP basis sets for most elements, but there are no reference orbitals for uranium. We derived a set of reference orbitals for the uranium $5f^36d^17s^2$ ground state (Restricted-Open HF with Roothaan parameters $a = 21/26$, $b = 21/26$). The reference orbitals (TURBOMOLE format, Supplementary Data 3) were obtained for the def-TZVP basis set (without polarization functions).^{59,60} We also checked that the IBO results were similar with reference orbitals obtained for the uranium cc-pVTZ-PP basis set.

Supplementary Data

Supplementary Data 1. Cif file and CheckCIF report of $1Br_8\cdot 26NH_3$.

Supplementary Data 2. Cif file and CheckCIF report of $2Cl_6\cdot 6NH_3$.

Supplementary Data 3. Reference orbitals listed in TURBOMOLE format, for the def-TZVP basis set (without polarization functions).^{59,60}

```

$ibodef      definitions=1
s2d1f3(IAO-TZ)  ncore= 60   basis=u ecp-60-TZV
$iboao
*
s2d1f3(IAO-TZ)  ibodata   (4d20.14)
# SCF total energy is      -475.1248295722 a.u.
   1 s      eigenvalue=-.12895906339194D+02   nsaos=10
0.35426468750642D-02-.62237232711699D-020.53478308561261D+00-.12776336464687D+01
0.10625096714376D+010.43372084222947D+000.18298310786795D-01-.17103935521701D-02
0.28085007018560D-03-.11332634879882D-03
   2 s      eigenvalue=-.21301315525983D+01   nsaos=10
-.23334643157752D-020.21068846557690D-02-.30594482027598D+000.79494074814320D+00
-.10546688880879D+01-.41919038276777D+000.94983135564528D+000.53305571024209D+00
0.10182794572344D-01-.21837870629137D-02
   3 s      eigenvalue=-.19625049527106D+00   nsaos=10
0.73634213796601D-03-.56317168283991D-030.93474649602750D-01-.24630884737532D+00
0.34843300440295D+000.16657545485991D+00-.48773666446282D+00-.35758501608133D+00
0.82440166110595D+000.38909301761297D+00
   1 p      eigenvalue=-.81676119532755D+01   nsaos=9

```

7 Abdrucke der Publikationen

```
0.35429437590557D-010.65737906887764D-01-.34704296035364D+000.59496963204615D+00
0.57774326049966D+000.65980754169947D-01-.75544444608720D-020.20915682101910D-02
-.55146910543273D-03
  2 p eigenvalue=-.10660786923958D+01 nsaos=9
-.25962960374481D-01-.18459449632060D-010.17019141882957D+00-.47342837664735D+00
-.29468498493968D+000.56992736291100D+000.57975558953088D+000.79259179836038D-01
-.10553746752732D-02
  1 d eigenvalue=-.41927263875779D+01 nsaos=5
0.40230671105281D+000.51864352130833D+000.16627548738805D+000.90402521854827D-02
0.35701711879247D-02
  2 d eigenvalue=-.19068037878277D+00 nsaos=5
-.15577401191344D+00-.18530448394159D+000.16300759854079D+000.57828106944622D+00
0.47463185703185D+00
  1 f eigenvalue=-.39709231895345D+00 nsaos=4
0.46990989999706D+000.41631061543276D+000.29904029583095D+000.10258329116441D+00
*
```

Supplementary Data 4. Cartesian coordinates of the studied systems (in Å).

$[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\mu\text{-N})(\text{NH}_3)_5\text{U}(\mu\text{-N})\text{U}(\text{NH}_3)_8]^{8+}$ (**1**) (C_1)

```
89
C1
U -0.7496330 -3.9970256 -0.8580844
U 0.0227476 0.0184324 -0.1050988
U 0.6737219 3.9941615 0.8977349
N -0.3055042 -1.7387301 -0.4820399
N 0.3252673 1.7693381 0.3177637
N -1.5556988 -6.0843611 0.4716550
H -1.1847011 -6.1420245 1.4168447
H -1.3270455 -6.9835953 0.0576175
H -2.5655556 -6.1100837 0.5949016
N -2.3283436 -5.5087264 -2.2652669
H -3.1047426 -5.8967636 -1.7336605
H -1.8732758 -6.3153488 -2.6844289
H -2.7697292 -5.0357926 -3.0494602
N 0.5067084 -6.1448853 -1.6651143
H 0.8159885 -6.0830577 -2.6330925
H 0.0033066 -7.0270440 -1.6199581
H 1.3600477 -6.3189709 -1.1380160
N 0.8193997 -4.4303443 1.1418181
H 1.6203827 -3.8073150 1.1937340
H 1.2302402 -5.3622286 1.1171714
H 0.3909880 -4.3733816 2.0624866
N -2.1501118 -3.4424826 1.2428874
H -1.7572154 -3.7101049 2.1415234
H -3.0783008 -3.8617554 1.2420583
H -2.3196491 -2.4447703 1.3095498
N -2.9758691 -2.8483961 -1.4588113
H -3.1169213 -2.0105180 -0.9043875
H -3.8007863 -3.4171372 -1.2775933
H -3.0789816 -2.5512757 -2.4257402
N -0.5928332 -3.3878916 -3.3450761
H -0.1365178 -2.4909300 -3.4887185
H -1.4682502 -3.3113758 -3.8568687
H -0.0442257 -4.0477526 -3.8932950
N 1.7027414 -3.6161894 -1.5922167
H 1.8824736 -2.6205177 -1.6607817
H 1.9595269 -3.9889110 -2.5032560
H 2.4173626 -3.9770061 -0.9651580
N 1.4982488 -0.7339002 1.8936651
H 0.9970053 -0.8844933 2.7659388
H 2.2578123 -0.1042331 2.1384057
H 1.9677775 -1.6173230 1.7155559
N -1.5467704 -0.0740213 1.9680856
H -2.5428091 -0.1201448 1.7682178
H -1.4470023 0.7719659 2.5224591
H -1.3808731 -0.8221388 2.6372542
N -2.3391386 0.5955663 -1.0473786
H -2.5564755 -0.0077651 -1.8367926
```


7.8 On the Quest to Complexes of $N\equiv U\equiv N$, the Nitrogen Analogue of the Uranyl Cation

H	-2.4340893	1.5309562	-1.4344727
H	-3.1348377	0.5037007	-0.4195233
N	0.2171808	0.5984992	-2.6289092
H	1.0060946	1.2027847	-2.8435796
H	-0.5904748	1.0600739	-3.0405379
H	0.3593937	-0.2154167	-3.2212264
N	2.4819063	-0.2004898	-0.9243979
H	3.1047026	-0.7341905	-0.3233790
H	2.9265183	0.7093762	-1.0100436
H	2.6023431	-0.6036158	-1.8504486
N	-1.0155368	3.8799349	2.8574675
H	-1.8480425	3.3243415	2.6749633
H	-1.3818040	4.7955254	3.1107299
H	-0.6482313	3.5105308	3.7306429
N	-1.7664706	3.8811589	0.0585281
H	-1.9014373	4.0858015	-0.9285007
H	-2.4386057	4.4800292	0.5316282
H	-2.1142137	2.9379324	0.1974453
N	0.6619470	4.0816120	-1.6710930
H	1.5636798	3.9541097	-2.1242793
H	0.3068458	4.9541834	-2.0586763
H	0.0647311	3.3583137	-2.0595049
N	3.0665136	3.2097986	0.3559523
H	3.7814011	3.7230833	0.8696266
H	3.3549895	3.2856038	-0.6164371
H	3.2190651	2.2375157	0.6054236
N	1.6390616	2.6318259	2.8860994
H	1.1232871	1.7634115	2.9912787
H	1.5975156	3.0691321	3.8036440
H	2.6149712	2.3610640	2.7941504
N	1.6156442	5.4976679	2.7906615
H	1.1072956	5.4194416	3.6686472
H	1.6262284	6.4960502	2.5994801
H	2.5796102	5.2693963	3.0270706
N	-0.5298153	6.3048959	0.8598075
H	0.0299611	7.1043878	1.1448901
H	-1.3607157	6.3657677	1.4439050
H	-0.8599945	6.5411108	-0.0743827
N	2.1959607	5.8805287	-0.0661483
H	2.7929131	5.5810119	-0.8325756
H	2.8408134	6.2847449	0.6090833
H	1.6878937	6.6768778	-0.4435184

$[(NH_3)_8U(\mu-N)Cl_2(NH_3)_3U(\mu-N)U(NH_3)_8]^{6+}$ (**2**) (C_1)

83			
C_1			
U	2.0915717	-1.9704312	2.8088438
U	-0.0270029	-0.2893536	-0.1956810
U	-2.0752614	2.1412951	-2.6989503
Cl	-2.2347978	-0.2247450	1.5160917
Cl	2.3079844	1.0746563	-0.9317019
N	0.9139898	-1.2343442	1.0463013
N	-0.9644107	0.6407520	-1.4513306
N	-0.1881267	3.6192919	-1.7319779
H	-0.4025214	4.1545088	-0.8949914
H	0.1545242	4.3130647	-2.3938736
H	0.6247571	3.0488387	-1.4971632
N	-3.8122261	0.4158558	-1.7944426
H	-3.9215687	-0.4164508	-2.3671008
H	-4.7617456	0.7408472	-1.6297701
H	-3.4778159	0.0809398	-0.8918492
N	-2.9822059	2.7596721	-0.3563284
H	-2.8823614	1.9764836	0.2920758
H	-3.9798795	2.9639915	-0.3710429
H	-2.5725238	3.5628794	0.1135498
N	-2.7790635	4.6605119	-2.5640509
H	-2.5206192	5.1087467	-1.6893274
H	-3.7803897	4.8189189	-2.6454171

7 Abdrucke der Publikationen

H	-2.3642803	5.2474840	-3.2836032
N	-4.4697176	2.4949742	-3.6930518
H	-4.8208778	1.6716267	-4.1758835
H	-4.5700519	3.2468875	-4.3695549
H	-5.1690058	2.6937081	-2.9803858
N	-1.8798753	3.3151291	-5.0302019
H	-1.1121757	3.9823900	-5.0705966
H	-2.6942422	3.8400839	-5.3372918
H	-1.6955324	2.6655239	-5.7906034
N	-2.3508291	0.2466772	-4.4264162
H	-1.8879288	-0.5945131	-4.0896788
H	-1.9491368	0.4180299	-5.3449800
H	-3.3070452	-0.0396610	-4.6216938
N	-1.4216020	-2.3990764	-0.7244676
H	-0.9283841	-3.2785705	-0.6029784
H	-1.8028554	-2.4347540	-1.6652117
H	-2.2203018	-2.4351554	-0.0967596
N	0.1487335	1.8519061	1.2846240
H	0.4030802	1.6454460	2.2446826
H	-0.7238261	2.3634440	1.3661090
H	0.8500105	2.5069724	0.9514465
N	1.0777288	-1.6771055	-2.0756039
H	1.9403432	-1.2205656	-2.3599999
H	0.5195589	-1.7697672	-2.9189991
H	1.3335458	-2.6257377	-1.8185735
N	3.7156587	-1.8233256	0.7745311
H	3.6859572	-2.6382093	0.1679959
H	4.7049658	-1.6772082	0.9604443
H	3.4312360	-1.0421799	0.1832955
N	3.1087004	0.3909241	2.5308075
H	2.9654965	0.7353118	1.5802076
H	4.1183046	0.3915354	2.6642347
H	2.7754158	1.1284883	3.1457203
N	0.3623646	-0.4766292	4.0270820
H	0.6615981	0.4365648	4.3590557
H	0.0000865	-0.9344002	4.8617240
H	-0.4582359	-0.3081207	3.4425159
N	-0.2785556	-3.0542129	2.9081192
H	-0.9519415	-2.3739966	2.5576575
H	-0.6384945	-3.3576227	3.8097155
H	-0.3803644	-3.8642430	2.3031330
N	2.1617986	-4.2577280	1.6186048
H	1.6842049	-5.0190297	2.0948426
H	3.0900547	-4.6264245	1.4259768
H	1.7097293	-4.1933792	0.7092512
N	4.4695356	-2.9324026	3.3358489
H	4.7543203	-3.6699688	2.6963179
H	4.5982260	-3.3355041	4.2599985
H	5.1999900	-2.2275111	3.2571081
N	1.8852863	-3.7470340	4.7165919
H	1.1763649	-3.5058894	5.4063500
H	2.7265919	-3.9178678	5.2606200
H	1.6119631	-4.6656978	4.3767652
N	3.0143593	-1.0433979	5.0820652
H	2.8512547	-0.0490591	5.2146935
H	4.0181224	-1.1538633	5.2012394
H	2.6054362	-1.4805453	5.9043010
N	0.2207783	1.7191902	-3.8576782
H	0.8932807	1.4495077	-3.1401663
H	0.6432700	2.5031263	-4.3485915
H	0.2276010	0.9594968	-4.5325683

[UN₂(NH₃)₅] (C_{5h})

23			
C _{5h}			
U	-0.0000000	-0.0000000	0.0000000
N	-0.0000000	0.0000000	1.7690860
N	-0.0000000	0.0000000	-1.7690860

7.8 On the Quest to Complexes of $N\equiv U\equiv N$, the Nitrogen Analogue of the Uranyl Cation

N	-2.6844717	-0.4404103	0.0000000
H	-3.0082705	0.0408846	-0.8304885
H	-3.1041943	-1.3617002	0.0000000
N	-0.4106923	-2.6891786	0.0000000
H	-0.9684903	-2.8484012	-0.8304885
H	0.3358051	-3.3730527	0.0000000
N	2.4306499	-1.2215934	0.0000000
H	2.4097106	-1.8012933	-0.8304885
H	3.3117332	-0.7229610	-0.0000000
N	1.9129165	1.9341923	0.0000000
H	2.4577733	1.7351407	-0.8304885
H	1.7109586	2.9262382	0.0000000
N	-1.2484025	2.4169900	0.0000000
H	-0.8907231	2.8736693	-0.8304885
H	-2.2543026	2.5314757	-0.0000000
H	-0.8907231	2.8736693	0.8304885
H	2.4577733	1.7351407	0.8304885
H	2.4097106	-1.8012933	0.8304885
H	-0.9684903	-2.8484012	0.8304885
H	-3.0082705	0.0408846	0.8304885

$[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ (C_{5h})

23			
C_{5h}			
U	0.0000000	-0.0000000	0.0000000
O	0.0000000	0.0000000	1.7371277
O	0.0000000	0.0000000	-1.7371277
N	-2.5847007	-0.3627187	0.0000000
H	-3.0378757	0.0461557	-0.8164144
H	-2.8958306	-1.3321506	0.0000000
N	-0.4537504	-2.5702826	0.0000000
H	-0.9826519	-2.8749286	-0.8164144
H	0.3720896	-3.1657557	0.0000000
N	2.3042675	-1.2258033	0.0000000
H	2.4305634	-1.8229593	-0.8164144
H	3.1257946	-0.6243941	0.0000000
N	1.8778661	1.8126945	0.0000000
H	2.4848227	1.7482778	-0.8164144
H	1.5597577	2.7798589	0.0000000
N	-1.1436824	2.3461102	0.0000000
H	-0.8948585	2.9034544	-0.8164144
H	-2.1618113	2.3424414	0.0000000
H	-0.8948585	2.9034544	0.8164144
H	2.4848227	1.7482778	0.8164144
H	2.4305634	-1.8229593	0.8164144
H	-0.9826519	-2.8749286	0.8164144
H	-3.0378757	0.0461557	0.8164144

$[\text{UN}_2]$ (D_{6h})

3			
D_{6h}			
U	0.0000000	0.0000000	0.0000000
N	0.0000000	0.0000000	1.7120992
N	0.0000000	0.0000000	-1.7120992

$[\text{UO}_2]^{2+}$ (D_{6h})

3			
D_{6h}			
U	0.0000000	0.0000000	0.0000000
O	0.0000000	0.0000000	1.6820663
O	0.0000000	0.0000000	-1.6820663

Figures

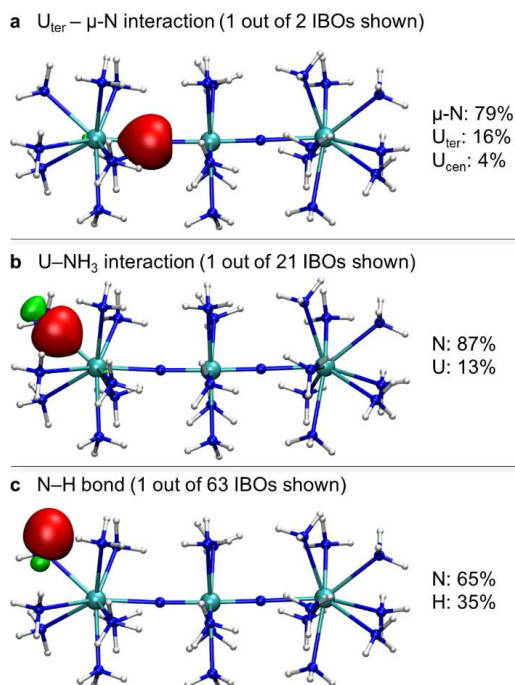


Figure S1. Valence IBOs for **1**. The red and green orbitals are the IBOs, while cyan, blue, and white denote U, N, and H atoms, respectively. The valence IBOs shown in Figure 2 and the four singly-occupied IBOs with four unpaired f-electrons of the U_{ter} atom are omitted. For further details, see the caption of Figure 2. Isovalue for IBO isosurface plots is 0.08 a.u.

7.8 On the Quest to Complexes of $N\equiv U\equiv N$, the Nitrogen Analogue of the Uranyl Cation

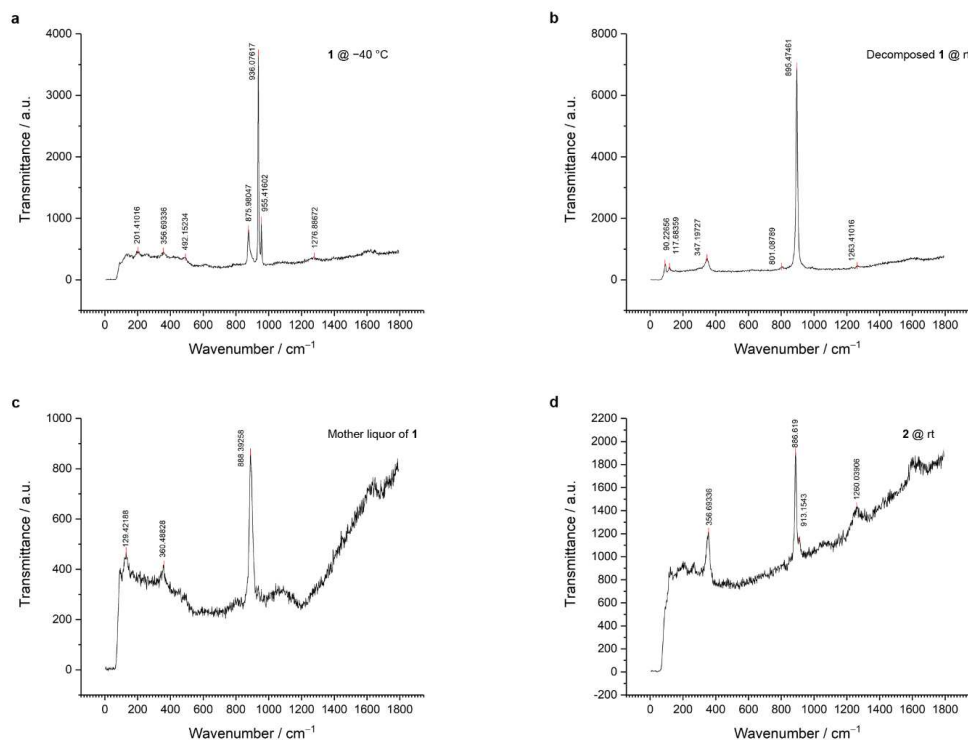


Figure S2. Raman spectra ($\lambda = 532$ nm), measured in fused silica tubes at room temperature. **a:** $1Br_8 \cdot 26NH_3$ in NH_3 crystallized at -40 °C, **b:** Decomposition product of $1Br_8 \cdot 26NH_3$ in NH_3 obtained at room temperature, **c:** Solution over $1Br_8 \cdot 26NH_3$ in NH_3 , and **d:** $2Cl_6 \cdot 6NH_3$ in NH_3 obtained at room temperature. Bands at $850 - 950$ cm⁻¹ are assigned to the $U\equiv N$ stretching vibration.

Comment on the Raman spectrum of the mother liquor of $1Br_8 \cdot 26NH_3$

Raman spectra of the mother liquor of $1Br_8 \cdot 26NH_3$ show a single band in the $U\equiv N$ region at 888 cm⁻¹ (Figure S2c). We assign this to a strong $U-N$ interaction that is weakened in comparison with the one in cation **1**. However the actual species remains unknown.

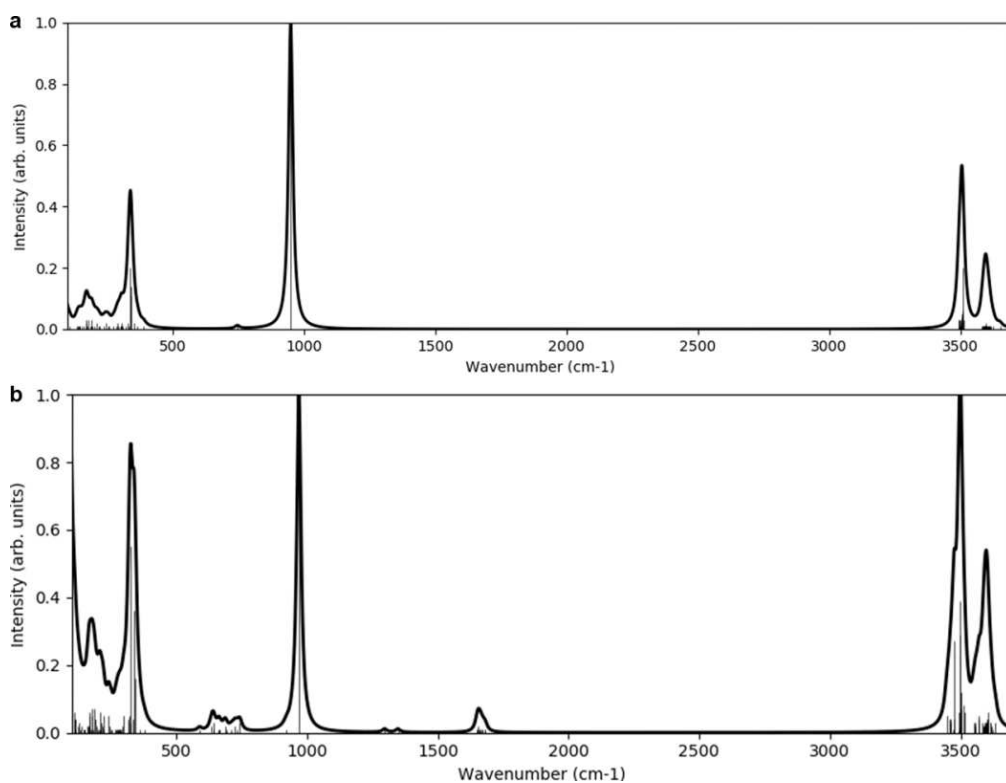


Figure S3. **a** Simulated Raman spectrum of cation **1** (DFT-PBE0/TZVP level of theory). **b** Simulated Raman spectrum of cation **2**. The grey peaks are the raw data, the black curve has been obtained from the peak data by applying Lorentzian broadening (see computational details).

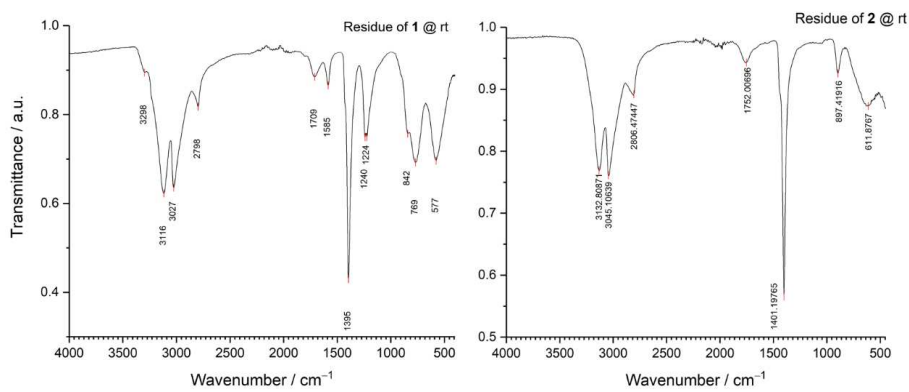


Figure S4: Diamond ATR-FTIR spectrum of the decomposition products of **1Br₈·26NH₃** (left) and **2Cl₆·6NH₃** (right) after removal of liquid ammonia at room temperature. Uranyl impurities would result in a band at ~911 – 960 cm⁻¹.⁴¹

Powder X-ray diffraction

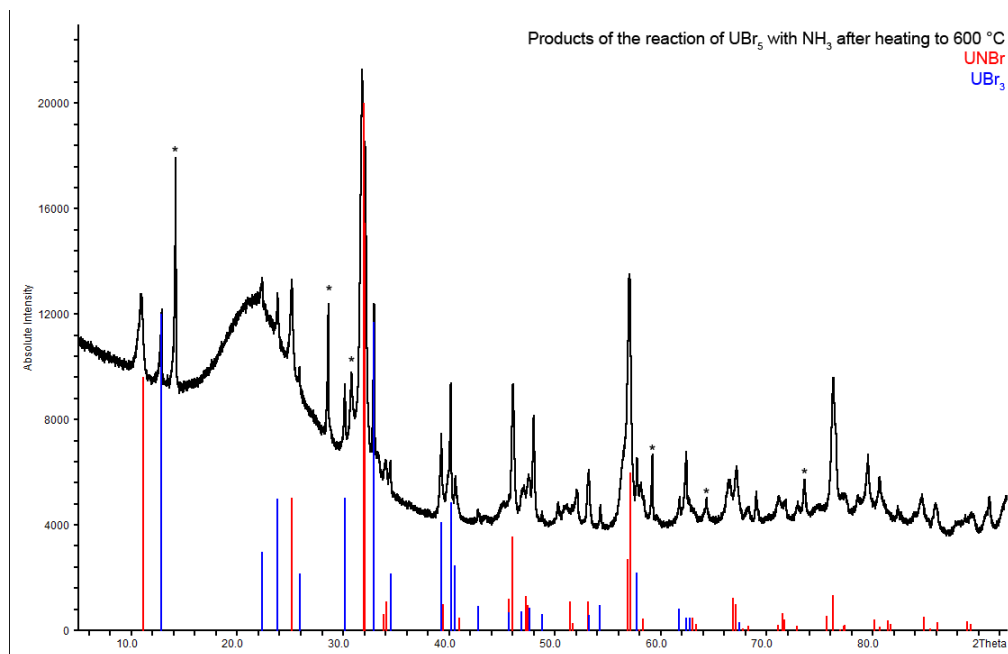


Figure S5: Powder X-ray diffraction pattern ($\text{CuK}\alpha_1$, 0.3 mm capillary) of the residue of the reaction of $U\text{Br}_5$ with ammonia after heating to 600 °C in a sealed steel ampoule under argon. Reflex positions of UNBr^{68} are marked with red strokes, those of UBr_3^{69} with blue strokes. Reflections, marked with an asterisk belong to a yet unidentified compound.

Tables

Table S1. Calculated and experimental distances in the crystal structures (in Å).

Species	$U_{\text{cen}}\equiv N$ (DFT)	$U_{\text{cen}}\equiv N$ (Exp.)	$U_{\text{cen}}-\text{NH}_3$ (DFT)	$U_{\text{cen}}-\text{NH}_3$ (Exp.)
Cation 1	1.83	1.85-1.86	2.60-2.61	2.56-2.60
Cation 2	1.82	1.83-1.85	2.59-2.61	2.54-2.61
UN_2	1.71	–	–	–
$[\text{UN}_2(\text{NH}_3)_5]$	1.77	–	2.72	–

Comparison of calculated (DFT-PBE0/TZVP) and experimental distances in the crystal structures (in Å). Related calculated distances for gas-phase UN_2 and $[\text{UN}_2(\text{NH}_3)_5]$ are included, as well.

Table S2. Uranium contribution and partial atomic charges.

Species	U % in σ -IBOs	U % in π -IBOs	$q(\text{U})$	$q(\equiv\text{N})$	$q(\text{N}_{\text{NH}_3})$	$q(\text{H}_{\text{NH}_3})$
UN_2	46%	38%	+0.69	-0.35	–	–
$[\text{UN}_2(\text{NH}_3)_5]$	42%	36%	+0.37	-0.56	-0.67	+0.28
Cation ³⁺ in 1	39%	28%	+0.78 ^c	-0.44	-0.65	+0.30
Cation ⁶⁺ in 2	39%	26%	+0.70 ^c	-0.56	-0.65	+0.30
UO_2^{2+}	37%	30%	+1.97	-0.01 (O)	–	–

$[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	35%	25%	+1.13	-0.21 (O)	-0.66	+0.31
-------------------------------------	-----	-----	-------	-----------	-------	-------

The U_{ox} atoms in **1** and **2** are more ionic than the covalently bound U_{con} atom having higher partial charge of +1.3 e^- . The partial charge of the chloride ligands in **2** is -0.56 e^- .

Uranium contribution (U %) in the IBOs of the UN_2 units, together with partial atomic charges $q(\text{U})$ and $q(\text{N})$ obtained from Intrinsic Atomic Orbital (IAO) analysis (e^-). The uranyl cation UO_2^{2+} and $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ are given for comparison.

7.8 On the Quest to Complexes of $N\equiv U\equiv N$, the Nitrogen Analogue of the Uranyl Cation

Table S3. X-Ray data collection and refinement statistics.

	1Br₈·26NH₃	2Cl₆·6NH₃
Composition	Br ₈ H ₁₄₁ N ₆₉ U ₃	Cl ₆ H ₇₅ N ₂₇ U ₃
Crystal system; Space group (No.)	Triclinic; <i>P</i> $\bar{1}$ (2)	Triclinic; <i>P</i> $\bar{1}$ (2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	11.8325(2), 17.5741(4), 19.0792(4)	9.0519(3); 9.2865(3); 26.8747(10)
α , β , γ / °	99.589(2), 91.457(2), 101.308(2)	84.754(3); 80.662(3); 80.537(3)
<i>V</i> / Å ³	3829.13(14)	2193.96(13)
<i>Z</i>	2	2
μ / mm ⁻¹	10.55	11.57
Temperature (K)	100(2)	100(2)
λ / Å	0.71073	0.71073
<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{σ}	0.053; 0.036	0.033; 0.030
<i>R</i> (<i>F</i>) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); all)	0.029; 0.040	0.033; 0.039
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); all)	0.061; 0.064	0.088; 0.090
<i>S</i> (all data)	1.06	1.18
Data; Parameter; Restraints	22676; 766; 11	12657; 363; 0
$\Delta\rho_{\max}$; $\Delta\rho_{\min}$ / e·Å ⁻³	1.506; -1.567	2.164; -2.842

Figure Legends

Figure S1. Valence IBOs for **1**. The red and green orbitals are the IBOs, while cyan, blue, and white denote U, N, and H atoms, respectively. The valence IBOs shown in Figure 2 and the four singly-occupied IBOs with four unpaired f-electrons of the U_{ter} atom are omitted. For further details, see the caption of Figure 2. Isovalue for IBO isosurface plots is 0.08 a.u.

Figure S2. Raman spectra ($\lambda = 532$ nm), measured in fused silica tubes at room temperature. **a:** **1Br₈·26NH₃** in NH₃ crystallized at -40 °C, **b:** Decomposition product of **1Br₈·26NH₃** in NH₃ obtained at room temperature, **c:** Solution over **1Br₈·26NH₃** in NH₃, and **d:** **2Cl₆·6NH₃** in NH₃ obtained at room temperature. Bands at $850 - 950$ cm⁻¹ are assigned to the U=N stretching vibration.

Figure S3. **a** Simulated Raman spectrum of cation **1** (DFT-PBE0/TZVP level of theory). **b** Simulated Raman spectrum of cation **2**. The grey peaks are the raw data, the black curve has been obtained from the peak data by applying Lorentzian broadening (see computational details).

Figure S4: Diamond ATR-FTIR spectrum of the decomposition products of **1Br₈·26NH₃** (left) and **2Cl₆·6NH₃** (right) after removal of liquid ammonia at room temperature. Uranyl impurities would result in a band at $\sim 911 - 960$ cm⁻¹.⁴¹

Figure S5: Powder X-ray diffraction pattern (Cu_{K α 1}, 0.3 mm capillary) of the residue of the reaction of UBr₅ with ammonia after heating to 600 °C in a sealed steel ampoule under argon. Reflex positions of UNBr⁶⁸ are marked with red strokes, those of UBr₃⁶⁹ with blue strokes. Reflections, marked with an asterisk belong to a yet unidentified compound.

Supplementary Discussion

Refinement of disorder in the crystal structure of **1Br₈·26NH₃**

The crystal structure of **1Br₈·26NH₃** contains a large amount of ammonia of crystallization. We refined the nitrogen atoms of the ammonia molecules of solvation N47 to N49 as split positions and N48 and N49 with the SUMP command, as these atoms are heavily disordered inside channels along the c axis at $z = 1/2$.

For the ammonia molecules, located on split positions, as well as those with the nitrogen atoms N38, N42, N43, N46, the H atoms could not be located from the electron density map.

Supplementary Table 1. SOF and U_{iso} for N and O on site N(1) and N(2) of cation 1 and 2.

	N(1) as N	N(2) as N	N(1) replaced with O	N(2) replaced with O
(1) SOF refined	1.072(13)	1.074(13)	0.844(11)	0.846(11)
(1) U _{iso} , with SOF fixed to 1	0.0196(5)	0.0206(6)	0.0299(6)	0.0309(6)
(2) SOF refined	1.11(3)	1.16(3)	0.86(2)	0.91(2)
(2) U _{iso} , with SOF	0.0131(8)	0.0134(9)	0.0218(9)	0.0218(9)

fixed to
1

References

65. Klamt, A. & Schürmann, G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 799–805 (1993). doi:10.1039/P29930000799
66. Rappoport, D. & Furche, F. Lagrangian approach to molecular vibrational Raman intensities using time-dependent hybrid density functional theory. *J. Chem. Phys.* **126**, 201104 (2007).
67. Knizia, G. & Klein, J. E. M. N. Electron Flow in Reaction Mechanisms—Revealed from First Principles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 5518–5522 (2015).
68. Juza, R. & Meyer, W. Über Uran-Nitrid-Chlorid, -Bromid und -Jodid. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **366**, 43–50 (1969).
69. Murasik, A., Furrer, A. & Szczepaniak, W. Crystal-field levels in $U\text{Br}_3$ determined by neutron spectroscopy. *Solid State Communications* **33**, 1217–1219 (1980).

7.9 Na_2PtF_6 , its Crystal Structure, Characterization, and Ammonolysis to $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$

Stefan S. Rudel,^[a] Thomas G. Müller,^[a] and Florian Kraus*^[a]

[a] Anorganische Chemie, Fluorchemie
Fachbereich Chemie
Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße 4
35032 Marburg, Germany

Z. Anorg. Allg. Chem. **2015**, *641*, 298–303.

DOI: 10.1002/zaac.201400477

Reproduced with permission of John Wiley and Sons; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

Na₂PtF₆, its Crystal Structure, Characterization, and Ammonolysis to [Na(NH₃)₃]₂[PtF₆]

Stefan S. Rudel,^[a] Thomas G. Müller,^[a] and Florian Kraus*^[a]

Dedicated to Professor Arndt Simon on the Occasion of His 75th Birthday

Keywords: Fluorides; Platinum; Liquid ammonia; Crystal structure

Abstract. We report on the single crystal structure of Na₂PtF₆, which was synthesized from (NH₄)₂PtCl₆ and NaCl in a flow of 10% F₂ in argon. The light yellow compound crystallizes in the Na₂SiF₆ structure type with the trigonal space group *P321* and the lattice parameters $a = 9.2981(2)$, $c = 5.1147(1)$ Å, and $V = 382.95(1)$ Å³ at 123 K with $Z = 3$. Na₂PtF₆ reacts with liquid ammonia yielding bis triamminesod-

ium hexafluoridoplatinate(IV) [Na(NH₃)₃]₂[PtF₆]. It crystallizes in the monoclinic space group *C2/c* with $a = 14.0508(4)$, $b = 8.4894(1)$, $c = 12.8820(4)$ Å, $\beta = 120.495(4)^\circ$, and $V = 1324.05(6)$ Å³ at 123 K with $Z = 4$. In contrast to the aqueous system, the solvolysis in NH₃ does not lead to the cleavage of the Pt–F bonds, at least not at the temperatures employed in this study.

Introduction

The chemistry of platinum metal fluorides challenged chemists since the discovery of elemental fluorine by *Moissan* and his exploration of its reactivity towards various substances.^[1] As early as in 1913, *Ruff* published a report on his investigations of the fluorides of the platinum metals, in which he also described his unsuccessful attempt to prepare a complex potassium fluoridoplatinate.^[2]

While the syntheses and crystal structures of the alkali metal hexafluoridoplatinates(IV) M_2PtF_6 ($M = Li$,^[3–5] K ,^[6,7] Rb ,^[8] Cs ^[8,9]) are well documented nowadays, the crystal structure of Na₂PtF₆ has been investigated surprisingly only by powder X-ray diffraction methods.^[10] By deduction from molar volumes, *Hoppe* and co-workers postulated the Na₂PtF₆ to crystallize in the Na₂SiF₆ structure type (*P321*) and mentioned its similarity to the structure of monoclinic Li₂PtF₆.^[3] Li₂PtF₆ was later shown not to be monoclinic but to crystallize in the trirutile structure type (*P4₂/mmm*),^[4,5] whereas M_2PtF_6 ($M = K, Rb, \alpha\text{-Cs}$) crystallizes in the trigonal system $P\bar{3}m1$.

Several methods for the synthesis of the yellow Na₂PtF₆ were reported, as well as its lattice parameters and molar volume.^[10–13] Hexafluoridoplatinates(IV) are often soluble in water,^[10,12–15] and analytical data, for example Raman spectra, of their aqueous solutions were collected.^[11] The very slow hydrolysis of [PtF₆]²⁻ to “Pt(OH)₄” and HF was postulated decades ago.^[16] Despite the similarities of this solvent to liquid

ammonia, no investigations on the chemistry of hexafluoridoplatinates(IV) in liquid ammonia solution were carried out until now.

Herein, we report on the preparation and structural analysis of Na₂PtF₆ and its ammonolysis product [Na(NH₃)₃]₂[PtF₆].

Results and Discussion

Preparation and Single-crystal Structure Analysis of Na₂PtF₆ (1)

The reaction of a stoichiometric mixture of (NH₄)₂PtCl₆ and NaCl in a stream of diluted fluorine (10% F₂ in Ar) slowly heated to 450 °C leads to sodium hexafluoridoplatinate(IV) Na₂PtF₆ (**1**) as a sulfur-yellow powder. Block shaped single crystals of compound **1** were obtained after annealing the powder in a sealed platinum ampoule. Compound **1** crystallizes in the trigonal space group *P321* (No. 150) with three formula units in the unit cell (Table 1). The structure type is that of Na₂SiF₆.^[17] Despite reports that Na₂SiF₆ is factually monoclinic,^[18] we did not observe any lowering in symmetry. The potential space group $P\bar{3}m1$ was ruled out, since the structure solution resulted in the composition “Na₄PtF₆” with a high residual electron density of about ten electrons and highly oblate displacement ellipsoids of the fluorine atoms.

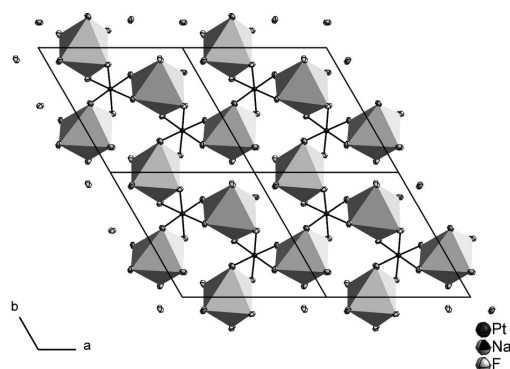
The structure of compound **1** is made up of an approximately hexagonal close packing of fluorine atoms, in which half of the octahedral holes are either filled with platinum or sodium atoms. Each of the three crystallographically distinct fluorine atoms is adjacent to two sodium atoms and one platinum atom. Thus, two types of hexagonal layers of separated, quite distorted NaF₆ octahedra are formed, alternating in an *AB* scheme. Layer *A*, formed by Na(2) (Figure 1), and layer *B*,

* Prof. Dr. F. Kraus
Fax: +49-6421-28-25676
E-Mail: florian.kraus@chemie.uni-marburg.de
[a] Anorganische Chemie, Fluorchemie
Fachbereich Chemie
Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße 4
35032 Marburg, Germany

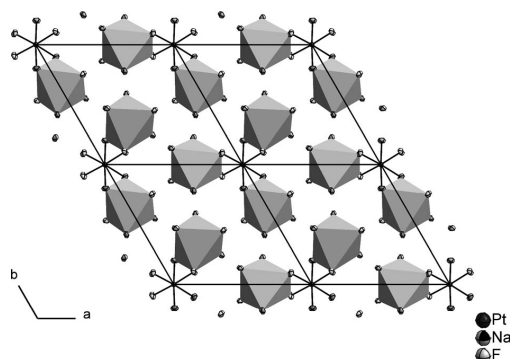
Table 1. Selected crystallographic data for compound **1**.

	Na ₂ PtF ₆ (1)
Empirical formula	F ₆ Na ₂ Pt
Color and appearance	light yellow block
Molecular mass /g·mol ⁻¹	355.07
Crystal system	trigonal
Space group (No.)	P321 (150)
<i>a</i> /Å	9.2981(2)
<i>c</i> /Å	5.1147(1)
<i>V</i> /Å ³	382.95(1)
<i>Z</i>	3
$\rho_{\text{calcd.}}$ /g·cm ⁻³	4.62
λ /Å	0.71073
<i>T</i> /K	123(2)
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ /mm ⁻¹	27.69
θ_{max}	39.29
<i>hkl</i> _{max}	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -8 ≤ <i>l</i> ≤ 9
Size /mm	0.07 × 0.09 × 0.11
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _σ	0.028, 0.013
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>), all data]	0.013, 0.016
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>), all data]	0.029, 0.030
<i>S</i> (all data)	1.13
Data, parameter, restraints	1495, 44, 0
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ /e·Å ⁻³	1.40, -1.02

formed by Na(1) (Figure 2), are connected by shared corners of the distorted NaF₆ octahedra. The platinum atoms Pt(1) and Pt(2) are embedded in octahedral holes of layers *B* and *A*, respectively.

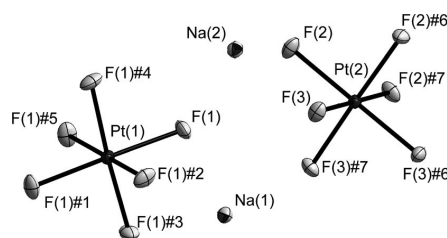
**Figure 1.** View of layer *A* of the structure of compound **1** along the *c* axis. All sodium atoms are located on *z* = 0. Distorted NaF₆ octahedra are depicted in grey, black lines between the Pt and F atoms indicate PtF₆²⁻ octahedra. Displacement ellipsoids are shown at the 70% probability level at 123 K.

The platinum atom Pt(1) occupies the Wyckoff position *1b* with 32. site symmetry and is coordinated by the fluorine atom F(1) on position 6g to form a hexafluoroplatinate(IV) ion. A second crystallographically independent hexafluoroplatinate(IV) ion is formed by the platinum atom Pt(2) on Wyckoff position *2d* and by the fluorine atoms F(2) and F(3) on the 6g position. The octahedron is completed by fluorine atoms created by the threefold axis in *c* direction through the Pt(2) atoms. Both PtF₆ octahedra are only slightly distorted

**Figure 2.** View of layer *B* of the structure of compound **1** along the *c* axis. Distorted NaF₆ octahedra are depicted in grey, black lines between the Pt and F atoms indicate PtF₆²⁻ octahedra. All sodium atoms are located on *z* = ½. Displacement ellipsoids are shown at the 70% probability level at 123 K.

with Pt–F distances ranging from 1.931(2) to 1.938(2) Å and equatorial F–Pt–F angles ranging from 85.13(12) to 92.49(7)°. These values agree nicely with those observed for Li₂PtF₆ with 1.936(4) and 1.942(6) Å.^[5]

Figure 3 shows a section of the structure of compound **1**. Both sodium atoms Na(1) and Na(2) (on the 3f and 3g position) are surrounded by the fluorine atoms F(1), F(2), and F(3). A sixfold coordination sphere is created by the local symmetry. With Na–F distances in a range from 2.280(2) to 2.403(2) Å and equatorial angles that deviate largely from 90° with a range from 65.84(8) to 102.28(11)°, the sodium atoms are coordinated in form of distorted octahedra. These findings support the suggestion of *Henkel* and *Hoppe*, that Na₂PtF₆ should not be isotopic to M₂PtF₆ (*M* = K, Rb, Cs).^[3] Single crystal X-ray structure analysis showed that the structure of Li₂PtF₆ is built from columns of edge sharing LiF₆ and PtF₆ octahedra, which are connected over shared corners in form of the Ta₂FeO₆ structure type. The Li–F distances of 2.00(2) and 2.06(2) Å differ only slightly from the Pt–F distances in this structure and also the coordination of the lithium atoms shows less deviation from an octahedral arrangement than in compound **1**.^[4,5]

**Figure 3.** A section of the structure of compound **1**. Displacement ellipsoids are shown at the 70% probability level at 123 K. Symmetry transformations for the generation of equivalent atoms: #1 $-x, -x+y, -z+1$; #2 $x-y, -y, -z+1$; #3 $y, x, -z+1$; #4 $-x+y, -x, z$; #5 $-y, x-y, z$; #6 $-y+1, x-y, z$; #7 $-x+y+1, -x+1, z$.

The structure of compound **1** can thus be regarded as a link between the structures of the hexafluoridoplatinates(IV) of lithium and the heavier alkali metals, in which the alkali metal–fluorine distances are longer and the $[\text{PtF}_6]^{2-}$ anion becomes less distorted. The coordination number of the alkali metal atoms changes to twelve, as was elucidated before.^[3]

We can confirm the observations that Na_2PtF_6 is quite stable in moist air at room temperature, however hot Na_2PtF_6 , directly taken out of the fluorine oven, decomposes quickly to a grey powder.^[11] Na_2PtF_6 was reported soluble in water from which it also can be recovered by evaporation or by precipitation upon addition of ethanol.^[10,13] According to our observations, the previously reported hydrolysis of PtF_6^{2-} to HF and $\text{Pt}(\text{OH})_4$ ^[16] is only very slow. We could not confirm the presence of the compound “ $\text{Pt}(\text{OH})_4$ ” postulated by *Sharpe* and co-workers, as one would expect it to undergo condensation reactions anyway. If a clear yellow aqueous solution of Na_2PtF_6 is kept at an elevated temperature of approximately 90 °C in a polyethylene beaker for some hours, small amounts of a brown, X-ray amorphous precipitate are formed. The powder X-ray diffraction pattern of the brownish yellow residue obtained after the evaporation of the solvent resembles that of microcrystalline Na_2PtF_6 together with the brown amorphous product.

We assume, that the brown precipitate is the well-known but ill-defined platinum(IV) oxide hydrate, which often occurs as a hydrolysis product of platinum(IV) compounds.^[19]

Powder X-ray Diffraction and IR Spectroscopic Investigation of Na_2PtF_6 (**1**)

X-ray diffraction on a powder sample of Na_2PtF_6 obtained from the fluorine oven reveals the pattern depicted in Figure 4. Indexing of the pattern results in a lattice of trigonal or hexagonal symmetry with lattice parameters $a = 9.3181(2)$ Å and $c = 5.1667(1)$ Å. These values are very similar to $a = 9.41$ Å and $c = 5.16$ Å reported by *Cox* in 1954.^[10]

The ATR-IR spectrum (Figure 5) of Na_2PtF_6 shows only a very strong band at 566 cm^{-1} and also confirms the purity of the compound obtained by fluorination. This band matches with reported values for the fundamental ν_3 stretch of hexafluoridoplatinates(IV) (571 cm^{-1} for Cs_2PtF_6 ^[11] and 583 cm^{-1} for K_2PtF_6 ^[20]). *Woodward* and *Ware* described an asymmetrical contour of the IR-band of Cs_2PtF_6 , which they ascribed to an unresolved splitting due to interactions in the solid state. In the case of Na_2PtF_6 they described an even stronger asymmetry.^[11] In our measurement, this effect may lead to the formation of the small shoulder at 608 cm^{-1} . Any combination bands could not be resolved.

Preparation and Single-crystal Structure Analysis of $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$ (**2**)

Additionally to the investigations on the behavior of Na_2PtF_6 (**1**) in air and in aqueous solution, we studied its reaction with anhydrous ammonia at low and ambient temperatures.

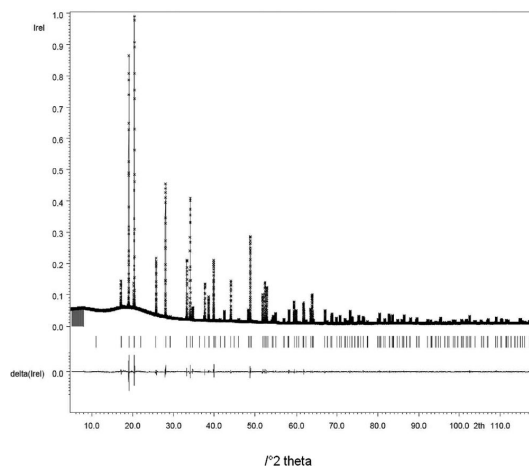


Figure 4. The powder X-ray diffraction pattern of Na_2PtF_6 . The intensity of 1.0 represents 161259 counts. The black line shows the observed data, the grey line plots the difference between the observed and calculated pattern, the strokes show the calculated reflection positions. The grey-shaded region was excluded from the refinement. Profile R factors: $R_p = 2.69\%$, $wR_p = 3.86\%$.

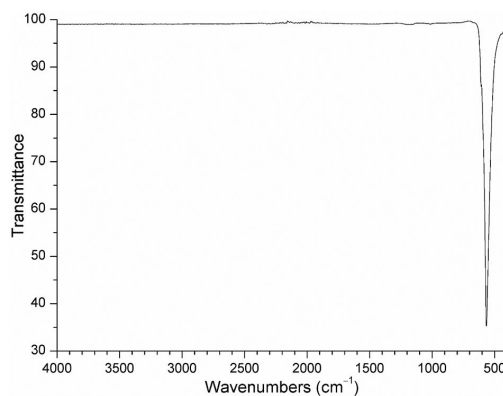


Figure 5. ATR IR-spectrum of compound **1**.

With dry liquid ammonia, sodium hexafluoridoplatinate(IV) (**1**) forms yellow block-shaped crystals of bis triamminesodium hexafluoridoplatinate(IV), $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$ (**2**). Compound **2** crystallizes in the monoclinic space group $C2/c$ with four formula units in the unit cell. A section of its crystal structure is shown in Figure 6.

The platinum atom Pt(1) occupies the Wyckoff position 4a and is surrounded by three fluorine atoms (on $8f$ position) to form the hexafluoridoplatinate(IV) ion. The Pt–F distances are $1.936(1)$ Å for Pt(1)–F(1), $1.932(1)$ Å for Pt(1)–F(2) and $1.935(1)$ Å for Pt(1)–F(3) and thus essentially similar. To complete the octahedral coordination sphere, the other three fluorine atoms of the $[\text{PtF}_6]^{2-}$ ion are built by symmetry operations.

The distances between the Pt and F atoms of compound **2** show no significant difference compared to the ones of com-

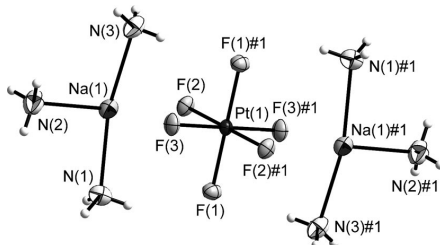


Figure 6. A section of the crystal structure of compound **2** showing the triamminesodium cations and the hexafluoridoplatinate(IV) anion. Displacement ellipsoids are shown at the 70% probability level at 123 K, hydrogen atoms isotropic with arbitrary radii. Symmetry transformation for the generation of equivalent atoms: #1 $-x, -y, -z$.

compound **1**. Also, the F–Pt–F angles of compound **2** with values between 87.32(5) and 91.68(4)° only differ marginally from the angles of the [PtF₆]²⁻ anion of Na₂PtF₆ (**1**).

The cations of compound **2** consist of three ammine ligands coordinating to one sodium cation Na(1) (all atoms on the 8f position). The Na–N distances are in a range from 2.442(2) to 2.489(2) Å. For detailed bond lengths and angles see Table 2.

The ionic interactions between the sodium cations and the fluoride anions in compound **2** appear, as expected due to the coordination of the ammine ligands, to be weaker than the corresponding interactions in compound **1**. This may be represented by the longer distances of Na(1)–F(2) and Na(1)–F(3) with 2.445(1) and 2.410(1) Å, respectively.

The ammine ligands of the triammine sodium cations form a trigonal plane with a deviation of 0.195(2) Å for the sodium atoms from this plane. These planes are stacked in an antiparallel way between the [PtF₆]²⁻ octahedra. The overall coordination number of the Na cations is six, the sphere octahedron like, as three fluorine atoms [F(2), F(3) and symmetry equivalents] coordinate to it. The unit cell is shown in Figure 7.

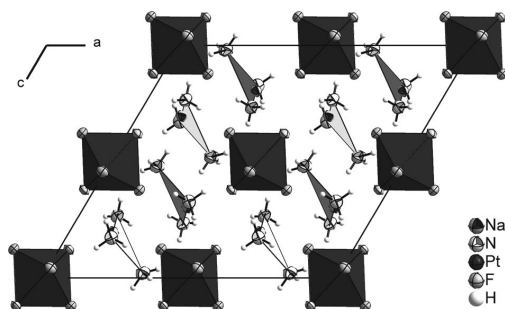


Figure 7. Projection of the unit cell of [Na(NH₃)₃]₂[PtF₆] (**2**) along the *b* axis. [Na(NH₃)₃]⁺ cations are shown as light grey trigonal planes, [PtF₆]²⁻ anions as dark grey octahedra. Displacement ellipsoids are shown at the 70% probability level at 123 K, hydrogen atoms isotropic with arbitrary radii.

The F(1) atom is an acceptor of four hydrogen bonds from the ammine ligands with F⋯H distances between 2.21(1) and 2.44(3) Å. The hydrogen bonds of the F(1) atom are shown in Figure 8. Hydrogen bonds from the ammine ligands to the F(3)

atom can also be observed. One from N(1) with a distance of 2.42(3) Å between H(1C) and F(3)#3 and a shorter one from N(3) with a distance of 2.16(2) Å between the H(3B) and F(3)#5.

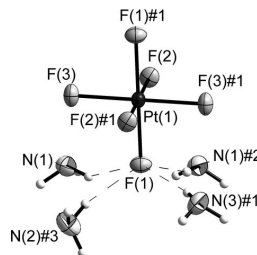


Figure 8. The [PtF₆]²⁻ anion and its N–H⋯F hydrogen bonds (dashed). Displacement ellipsoids are shown at the 70% probability level at 123 K, hydrogen atoms isotropic with arbitrary radii. Symmetry transformations for the generation of equivalent atoms: #1 $-x, -y, -z$; #2 $-x, y, -z + 1/2$; #3 $-x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$.

Removing the liquid ammonia solvent by warming compound **2** to room temperature leads to pure Na₂PtF₆ (**1**) as evidenced by IR spectroscopy and powder X-ray diffractometry. Thus, despite the similarity of water and ammonia as solvents, these mild reaction conditions are not apt for the generation of a platinum nitride, imide or amide, as obviously NH₃ is not able to ammonolytically cleave the Pt–F bond. Further investigations on the ammonolysis at higher temperatures and pressures are ongoing.

Conclusions

The hexafluoridoplatinate Na₂PtF₆ was synthesized from NaCl, (NH₄)₂PtCl₆, and F₂ and characterized by powder and single-crystal X-ray diffraction and IR spectroscopy. Na₂PtF₆ crystallizes in the Na₂SiF₆ structure type. It reacts with NH₃ at –40 °C to form [Na(NH₃)₃]₂[PtF₆], of which the single-crystal structure is presented. The compound is only stable at low temperatures as upon warming from –40 °C to room temperature the ammonia is lost and Na₂PtF₆ is reformed. In contrast to the aqueous system, no solvolysis of the Pt–F bonds is observed under these conditions.

Experimental Section

Most work was carried out excluding moisture and air in an atmosphere of dried and purified argon (Westfalen AG) using high-vacuum glass and metal lines or a glove box (MBraun). Liquid ammonia (Air Liquide, 99.98%) was dried and stored over sodium (VWR) in a special high-vacuum glass line. Elemental fluorine (Solvay Fluor) was purified using a NaF filled column for HF removal. Ammonium hexachloridoplatinate(IV) was precipitated from a solution of hexachloridoplatinic acid and NH₄Cl solution. Sodium chloride (Merck, mega pure) was used as supplied. All glass vessels were flame dried under vacuum before use.

Preparation of Na₂PtF₆ (1**):** A corundum boat, charged with a finely ground mixture of (NH₄)₂PtCl₆ (300 mg, 0.676 mmol) and NaCl

(74.9 mg, 1.352 mmol) was exposed to a stream of diluted fluorine (10% F₂ in argon) inside a corundum tube furnace. The furnace was heated up to 450 °C in steps of 25 °C with a heating rate of 0.05 K·min⁻¹. Each step was followed by a passivation time of 480 min at constant temperature. The powder was ground in an agate mortar several times during the heating process. The color changed from deep yellow to light yellow at 50 °C. Interestingly, powder X-ray diffraction shows the formation of (NH₄)₂PtF₆ at this temperature, as well as the formation of NaF at 150 °C. After 6 d at 450 °C phase-pure sulfur yellow Na₂PtF₆ (**1**) was obtained in quantitative yield. It is relatively stable against moist air at room temperature but hydrolyzes rapidly, when exposed to air in a hot state. Single crystals were grown by heating a pressed pellet of compound **1** in a sealed platinum ampoule in an argon atmosphere, which was jacketed in a silica tube, to 650 °C for 6 d and slowly cooled to room temperature over a period of 7 d.

Hydrolysis of Na₂PtF₆: An aqueous yellow solution of Na₂PtF₆ was filtered into a polyethylene beaker to remove any insoluble residue and put onto a hotplate, which was set to 90 °C. The beaker was covered in order to reduce evaporation. After some hours, fluffs of a brown precipitate occurred, the amount of which increased over time. After evaporation of the water, a powder X-ray diffraction pattern of the brownish-yellow residue was recorded.

Preparation of [Na(NH₃)₃]₂[PtF₆] (2**):** Na₂PtF₆ (**1**) (95 mg, 0.27 mmol) was placed into a reaction vessel. Dry liquid ammonia (ca. 10 mL) was condensed at -78 °C onto the yellow powder. After four months of crystallization time and growth at -40 °C yellow crystals of [Na(NH₃)₃]₂[PtF₆] (**2**) were obtained from the solution and subjected to low-temperature single-crystal X-ray analysis.

IR Spectroscopy: The IR spectra were recorded by using the ATR module on a Bruker Alpha FTIR spectrometer with a spectral resolution of 4 cm⁻¹, the data were treated with the OPUS software package.^[21]

Powder X-ray Diffractometry: Powder X-ray patterns were recorded with a STOE STADI-P powder diffractometer using Cu-K_{α1} radiation, a Ge monochromator and a Mythen1K detector. Evaluation of the

powder patterns was carried out with the software package of WinXPOW.^[21] Profile fitting was done with JANA 2006.^[23]

Single-crystal X-ray Analyses of Compounds **1 and **2**:** Crystals of compound **2** were handled in cooled, perfluorinated oil (Galden PFPE, Solvey Solexis) in a nitrogen atmosphere at temperatures below -50 °C. X-ray structure analyses of the single crystals were carried out with an Oxford XCalibur3 diffractometer with monochromated molybdenum radiation (Mo-K_α, λ = 0.71073 Å) and a CCD type detector. Crystals were mounted using the MiTeGen MicroLoop system. The diffraction data were reduced with the CRYCALISRED software, and an empirical absorption correction using spherical harmonics with SCALE3 ABSPACK was applied.^[24] The structure was solved using Direct Methods (SHELXS-97)^[25] and refined on F² (SHELXL-97).^[26] All non-hydrogen atoms were localized by Fourier cycling methods and refined anisotropically. Hydrogen atoms of compound **2** were located from the difference Fourier map [hydrogen atoms at N(1) and N(3)] or by using a riding model and refined isotropically [hydrogen atoms at N(2)]. Selected bond lengths and angles for compound **2** are given in Table 2; hydrogen bond lengths and angles are listed in Table 3. Crystallographic data and structure refinement results are summarized in Table 4.

Table 4. Selected crystallographic data for compound **2**.

	[Na(NH ₃) ₃] ₂ PtF ₆ (2)
Empirical formula	F ₆ H ₁₈ N ₆ Na ₂ Pt
Color and appearance	yellow block
Molecular mass /g·mol ⁻¹	457.27
Crystal system	monoclinic
Space group (No.)	C2/c (15)
<i>a</i> /Å	14.0508(4)
<i>b</i> /Å	8.4894(1)
<i>c</i> /Å	12.8820(4)
β /°	120.495(4)
<i>V</i> /Å ³	1324.05(6)
<i>Z</i>	4
ρ _{calcd.} /g·cm ⁻³	2.29
λ /Å	0.71073
<i>T</i> /K	123(2)
μ (Mo-K _α) /mm ⁻¹	10.72
θ _{max}	39.29
hkl _{max}	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Size /mm	0.22 × 0.16 × 0.11
R _{int} , R _σ	0.024, 0.019
R(<i>F</i>) [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>), all data]	0.014, 0.026
wR(<i>F</i> ²) [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>), all data]	0.036, 0.037
<i>S</i> (all data)	1.00
Data, parameter, restraints	3794, 95, 0
Δρ _{max} , Δρ _{min} /e·Å ⁻³	0.93, -2.33

Table 2. Selected atom distances /Å and angles /° of compound **2**.

	Distance	Angle	
Pt(1)–F(1)	1.936(1)	F(1)–Pt(1)–F(2)	89.33(4)
Pt(1)–F(2)	1.932(1)	F(1)–Pt(1)–F(3)	91.68(4)
Pt(1)–F(3)	1.935(1)	F(2)–Pt(1)–F(3)	87.32(5)
Na(1)–N(1)	2.489(2)	N(1)–Na(1)–N(2)	91.25(7)
Na(1)–N(2)	2.442(2)	N(1)–Na(1)–N(3)	167.39(7)
Na(1)–N(3)	2.478(2)	N(2)–Na(1)–N(3)	96.80(7)
Na(1)–F(2)	2.445(1)	N(2)–Na(1)–F(2)	173.34(6)
Na(1)–F(3)	2.410(1)	F(3)–Na(1)–N(3)	82.16(6)

Table 3. Selected D–H, H⋯A, and D⋯A hydrogen bond lengths /Å and angles /° (*D* = donor, *A* = acceptor) of compound **2**.

D–H⋯A	<i>d</i> (D–H)	<i>d</i> (H⋯A)	<i>d</i> (D⋯A)	<(DHA)
N(1)–H(1A)⋯F(1)#2	0.87(4)	2.41(4)	3.238(3)	160(3)
N(1)–H(1B)⋯F(1)	0.84(3)	2.44(3)	3.192(2)	148(3)
N(1)–H(1C)⋯F(3)#3	0.89(3)	2.42(3)	3.279(2)	161(2)
N(2)–H(2A)⋯N(3)#4	0.91	2.65(2)	3.504(3)	158(1)
N(2)–H(2B)⋯F(1)#5	0.91	2.21(1)	3.099(2)	166(1)
N(3)–H(3A)⋯F(1)#1	0.85(3)	2.40(2)	3.242(2)	167(2)
N(3)–H(3B)⋯F(3)#5	0.85(3)	2.16(2)	3.006(2)	171(2)

Symmetry transformations for the generation of equivalent atoms: #1 -*x*, -*y*, -*z*; #2 -*x*, *y*, -*z* + 1/2; #3 -*x* + 1/2, *y* - 1/2, -*z* + 1/2; #4 -*x* + 1/2, -*y* + 1/2, -*z* + 1; #5 -*x* + 1/2, *y* + 1/2, -*z* + 1/2.

Further details of the crystal structures investigations may be obtained from the Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (Fax: +49-7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de, <http://www.fiz-karlsruhe.de/request-for-deposited-data.html>) on quoting the depository numbers CSD-428575 for compound **1** and CSD-428574 for compound **2**.

Acknowledgements

F.K. thanks the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for a Heisenberg professorship. We thank Solvay Fluor for the generous donation of elemental fluorine, Prof. Dr. Hoppe and Prof. Dr. Müller, both Gießen, for the generous donation of Pt compounds, and Prof. Dr. A. Simon, Stuttgart, for the donation of a fluorine line.

References

- [1] H. Moissan in *Le Fluor et ses Composés* (Ed.: G. Steinheil), Paris **1900**, 216–222.
- [2] O. Ruff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 920–929.
- [3] H. Henkel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *359*, 160–177.
- [4] O. Graudejus, A. P. Wilkinson, L. C. Chacón, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2794–2800.
- [5] F. Kraus, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2014**, *70*, i43.
- [6] D. P. Mellor, N. C. Stephenson, *Aust. J. Sci. Res. Ser. A* **1951**, *4*, 406–411.
- [7] V. N. Mitkin, S. B. Zayakina, V. G. Tsimbalist, A. A. Galizky, *Spectrochim. Acta Part B* **2003**, *58*, 297–310.
- [8] L. Große, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* **1982**, *69*, 447.
- [9] M. Bork, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 417–424.
- [10] B. Cox, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3251–3252.
- [11] L. A. Woodward, M. J. Ware, *Spectrochim. Acta* **1963**, *19*, 775–780.
- [12] T. E. Wheeler, T. P. Perros, C. R. Naeser, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3488–3489.
- [13] R. D. W. Kemmitt, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2541–2568.
- [14] T. P. Perros, C. R. Charles, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2516–2517.
- [15] H. I. Schlesinger, M. W. Tapley, *J. Am. Chem. Soc.* **1924**, *46*, 276–287.
- [16] A. G. Sharpe, *J. Chem. Soc.* **1950**, 3444–3450.
- [17] A. Zalkin, J. D. Forrester, D. H. Templeton, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 1408–1412.
- [18] G. F. Schäfer, *Z. Kristallogr.* **1986**, *175*, 269–276.
- [19] L. Wöhler, *Z. Anorg. Chem.* **1904**, *40*, 423–464.
- [20] R. D. Peacock, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2762–2767.
- [21] *OPUS*, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germany, **2012**.
- [22] *STOE WinXPOW*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2011**.
- [23] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Jana 2006 – The Crystallographic Computing System*, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, **201**.
- [24] *CrysalisRED*, Oxford Diffraction, UK, **2009**.
- [25] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Göttingen, Germany **1997**.
- [26] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Göttingen, Germany **1997**.

Received: October 17, 2014
Published Online: January 8, 2015

7.10 A Facile Synthesis of Pure O_2PtF_6

Stefan S. Rudel,^[a] and Florian Kraus*^[a]

[a] Anorganische Chemie, Fluorchemie
Fachbereich Chemie
Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße 4
35032 Marburg, Germany

Z. Anorg. Allg. Chem. **2015**, *641*, 2404–2407.

DOI: 10.1002/zaac.201500616

Reproduced with permission of John Wiley and Sons; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

A Facile Synthesis of Pure O₂PtF₆Stefan S. Rudel^[a] and Florian Kraus^{*[a]}*Dedicated to Professor Bernd Harbrecht on the Occasion of His 65th Birthday***Keywords:** Platinum; Fluorides; Dioxygenyl cation; X-ray diffraction; Direct fluorination

Abstract. A new and facile synthesis of O₂PtF₆ is reported without the demanding synthesis of PtF₆ or the use of high pressure fluorination in the presence of oxygen. The O₂PtF₆ is obtained in form of single crystals by direct *Klemm*-type fluorination of commercially available PtO₂·xH₂O in a stream of diluted F₂ of atmospheric pressure at a tem-

perature of 275 °C. Its identity and purity was evidenced by powder X-ray diffraction, Raman and infrared spectroscopy. The synthesis allows the preparation of pure dioxygenyl hexafluoridoplatinate(V). The new synthesis of O₂PtF₆ is deemed more convenient than those that require the extremely reactive PtF₆.

Introduction

Dioxygenyl hexafluoridoplatinate(V), O₂PtF₆, was first observed, but erroneously identified as PtOF₄ initially, by *Bartlett* in 1960 during the synthesis of PtF₆ in a fused silica apparatus.^[1] Consisting of two ions unknown to chemists in that time – O₂⁺ and PtF₆[–] – elucidating the chemical nature of this red solid appeared overly puzzling.^[2,3] Realization of the presence of oxidized oxygen in the compound finally led to the successful oxidation of xenon (XePt₂F₁₁) and thus to a whole new field of chemistry, the chemistry of the noble gases.^[4,5]

O₂PtF₆ can be synthesized by the reaction of platinum sponge with a mixture of fluorine and oxygen at an elevated temperature of 450 °C, or by reaction with OF₂ at 400 °C. Alternatively, the platinum halides PtCl₂, PtCl₄, PtBr₄, and PtI₄ were reported to form O₂PtF₆ at least as a byproduct when reacted with fluorine in the presence of oxygen at temperatures above 350–400 °C.^[3,6]

Oxygen may originate from silicon dioxide, as in the initial synthesis, according to Equation (1).^[3]



In this reaction, oxygen is released by SiO₂ and subsequently reacts with PtF₆, formed intermediately. Likewise, platinum hexafluoride can also be brought to reaction with oxygen directly, as shown by Equation (2).^[3]



* Prof. Dr. F. Kraus
Fax: +49-6421-28 25669
E-Mail: florian.kraus@chemie.uni-marburg.de

[a] Fachbereich Chemie
Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Strasse 4
35032 Marburg, Germany

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201500616> or from the author.

This reaction takes place even at room temperature, which is the reason for O₂PtF₆ often being found as a byproduct in reactions with PtF₆, when oxygen permeates into (perfluorinated) plastic reaction vessels. O₂PtF₆ is also obtained as a byproduct of hydrolysis when residual surface water is present (also on glass vessels) or diffuses through the plastic reaction vessels.

The common inconvenience of these syntheses is the need for quite high temperatures as well as sophisticated purification methods. Reactions using PtF₆ as a starting material require its demanding synthesis.^[7,8]

A structure determination of the cubic phase of O₂PtF₆ had only been possible on powder X-ray and neutron diffraction data, before *Müller* and co-workers obtained single crystals in a high pressure synthesis requiring a special autoclave technique for the handling of fluorine under 300 bar of pressure at temperatures of 400 °C.^[3,9,10] The structure of the low temperature rhombohedral phase, observed by *Bartlett*, has not been elucidated yet.^[3]

In this report a new and facile method for the synthesis of cubic O₂PtF₆ in form of large crystals by direct *Klemm*-type fluorination of commercially available platinum(IV) oxide hydrate in a stream of diluted fluorine (10% v/v) of atmospheric pressure at a temperature of 275 °C is presented.

Results and Discussion

During experiments on the synthesis of platinum oxyfluorides an extremely moisture sensitive red solid resubliming on the cold nickel lid of a fluorine flow furnace was observed, which turned out to be O₂PtF₆. Isolation of this compound became possible after construction of a special cooling finger for fluorine atmosphere, which will be described in the following.

As shown in Figure S1 (Supporting Information), the cooling finger (Figure 1) simultaneously is the lid sealing the fluor-

ine flow furnace used in this work. This lid is enhanced with a double walled tube with water in- and outlet. The tip of the cooling finger is placed inside the furnace at the downstream end of a boat containing the starting material. The whole part is made either out of brass or for better fluorine resistance out of welded nickel. The cooling finger can be equipped with sleeves made of a variety of materials, such as different metals,

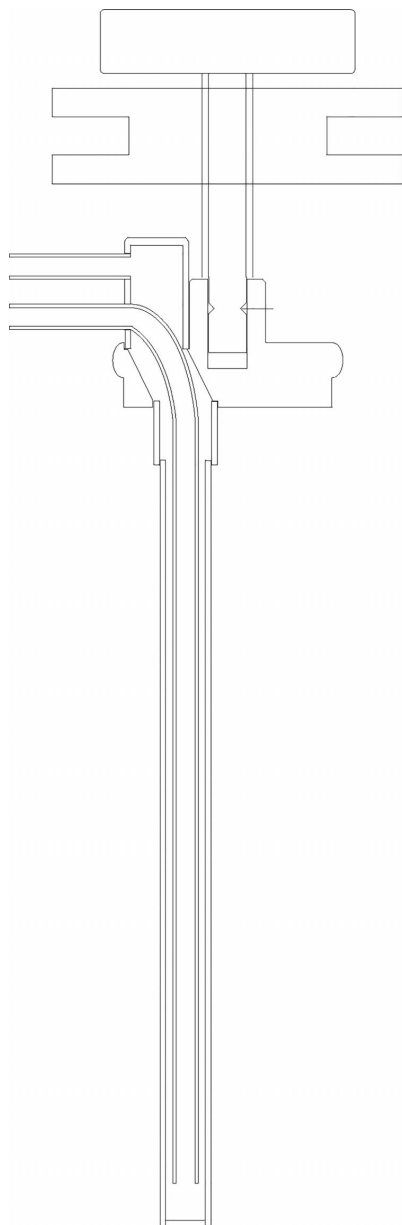


Figure 1. Construction sketch of the cooling finger.

fused silica, or corundum. These sleeves can be chosen in compliance with chemical requirements and offer the possibility of quickly transferring the sublimate into the inert atmosphere of a Schlenk tube, and, if required, into a glove box.

Figure 2 shows a sample of crystalline O_2PtF_6 grown on a corundum sleeve, using the described cooling finger. Larger crystals of this ruby-red compound appear almost black to the eye in ambient light, whereas thin layers, finely ground powders, or intensely illuminated crystals appear in red color (see Figure S2, Supporting Information). These crystals can be scraped off using standard Schlenk techniques or in a glove box for further use. Figure 3 shows a powder X-ray diffraction diagram of O_2PtF_6 with profile fitting in excellent compliance with published data for the cubic phase in space group $Ia\bar{3}$ (no. 206)^[3,10] (cell parameter $a = 10.0286(3)$ Å with $V =$

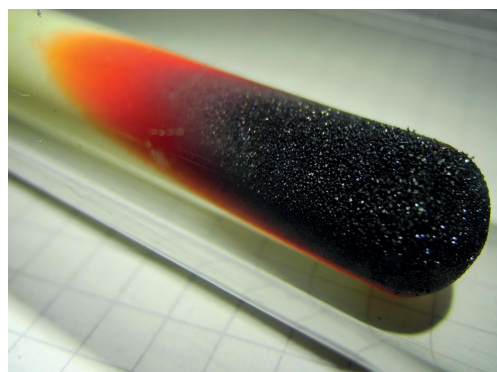


Figure 2. Photography of an O_2PtF_6 covered corundum sheath inside a Schlenk tube, representing a typical batch of crystalline O_2PtF_6 , obtained by the described synthesis method. On the right side of the picture, larger crystals of O_2PtF_6 were deposited on the corundum cover, blending into a thin layer of fine powder, forming the red area. The off-white part on the left side of the picture shows the uncovered corundum surface. The squares in the background have edges of five millimeters length.

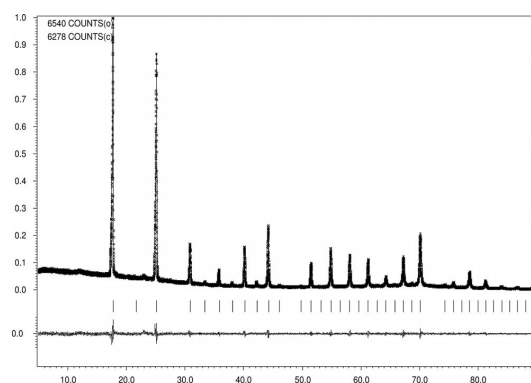


Figure 3. The powder X-ray diffraction pattern of cubic O_2PtF_6 with profile fitting. The strokes show the calculated reflection positions, the lower line plots the difference between the observed and calculated pattern. Profile R factors: $R_p = 2.52\%$, $wR_p = 3.22\%$.

1008.60(3) Å³, profile *R* factor = 2.52%, profile *wR* factor = 3.22%, GOF = 0.99).

The tiny bump in the powder pattern at 23°2θ might display an impurity arising from traces of moisture on the surface of the agate mortar used for grinding of the crystals in the glove box, or from a beginning reaction with the Lindemann capillary.

The recorded IR spectrum differs from the reported one.^[3] This is most likely due to the fact that *Bartlett* and co-workers used a KBr cell onto which the O₂PtF₆ was sublimed. As the authors themselves stated that the KBr-windows had been attacked during the measurement, they assumed the presence of spurious bands in their recorded spectrum. In our IR-ATR measurement, only the Pt-F modes of the PtF₆⁻ anion can be observed in form of a broad band around 614 cm⁻¹ as would be expected considering its regular octahedral symmetry.^[10] The diamond anvil of the ATR-cell showed no signs of an etched surface after the measurement. The validity of this result is supported by the findings of *Young* and co-workers who solely observed the MF₆⁻ absorption in O₂SbF₆ and O₂AsF₆ with 669 and 705 cm⁻¹, respectively.^[11] O₂SbF₆ is also known to crystallize in the same space group type *Ia* $\bar{3}$ as O₂PtF₆.^[10] Na₂PtF₆ shows one band at 566 cm⁻¹.^[12] The O₂⁺ stretching mode is only visible in the Raman spectrum. A band is observed at 1838 cm⁻¹ which is consistent with the value reported in the literature (1837 cm⁻¹).^[13] A second band at 645 cm⁻¹ can be assigned to the ν₁ fundamental of the PtF₆⁻ ion.^[14]

The reaction of PtO₂ hydrates with fluorine should be quantitative with respect to the platinum compound, so a simplified overall reaction according to Equation (3) may be assumed. Losses in the yield of O₂PtF₆ occur if the surface of the corundum sleeve is too coarse, because the O₂PtF₆ sticks tightly to it. Using a fused silica sleeve is not an option since this material is heavily attacked during the reaction and no product can be isolated.

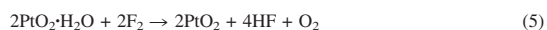


As it is known from the literature, platinum(IV) oxide hydrate with a water content below two equivalents cannot be regarded as a compound of defined composition. It always contains PtO₂, PtO, and other platinum compounds. The complete dehydration leads to concurrent decomposition of the oxide before all water is expelled. Also this compound tends to adsorb and include large amounts of foreign ions like sodium or potassium during its preparation.^[15] According to *Wöhler*, not less than 5% sodium is present despite boiling for 35 times with *aqua regia*. In our own experiments with the commercially available product, which is usually sold as a catalyst for hydrogenation reactions, we were able to isolate single crystals of NaCl, Na₂PtCl₆·6H₂O, and K₂PtCl₆ after extraction with boiling aqua regia from the yellow residue. If this “commercial grade” platinum(IV) oxide hydrate is used in the fluorination, reasonable amounts of yellow compounds remain in the corundum boat, which originate from a substantial amount of sodium impurities. Their compositions will be reported elsewhere. Raising the reaction temperature up to 400 °C yields additional O₂PtF₆ and light yellow Na₂PtF₆ from these impuri-

ties, so it may be concluded that oxyfluorides or unreacted platinum oxide are present.

The reaction (Equation (3)) may be understood as a sequence of several reaction steps explained by Equation (4), Equation (5), Equation (6), Equation (7), Equation (8), and Equation (9).

The decomposition of platinum oxide hydrate was observed with thermo-gravimetric measurements. The dehydration (Equation (4)) starts at about 150 °C. However, we can approve *Wöhler*'s findings, that this reaction is not complete and decomposition of the oxide occurs before all water is expelled.^[15] So, Equation (4) may only be seen as an idealized model. In a fluorine containing atmosphere, the reaction (Equation (5)) seems more appropriate. However, Equation (5) must also be seen as idealized because it is likely that a lower hydrate is the species that becomes fluorinated. Additionally, the first products of the fluorination may be oxyfluorides. These intermediates will be reported elsewhere.



It remains unclear how the further reaction may proceed. We suggest, that in a first step platinum tetrafluoride is formed according to Equation (6), which may react to PtF₅ according to Equation (7), as it is known that PtF₅ may be obtained from PtCl₂ in a corundum boat inside a silica tube in a vigorous reaction at 350 °C.^[16]



PtF₅ was reported not to be stable at 275 °C and to disproportionate, yielding PtF₆ (Equation (8)).^[16]



PtF₆, as one of the strongest known oxidizing agents, will react with present O₂, leading to O₂PtF₆.^[16,17]



The sublimation of O₂PtF₆ is better described as a process of decomposition and recombination according to Equation (9), as was shown by mass-spectroscopic studies.^[18] Therefore, we assume that PtF₆ and O₂ evolve from the solid in the reaction zone and are consequently transported by the stream of fluorine to the cooling finger, where they react to form the final product O₂PtF₆.

However, we were not able to observe the formation of PtF₄ with powder X-ray diffraction methods on samples taken during the reaction. This might be attributed to further fluorination of the PtF₄ to PtF₅ under the applied experimental conditions. Thus, only trace amounts of most of the participating platinum compounds would be present in the reaction mixture, which may then not be detected in powder X-ray diffraction.

Conclusions

O₂PtF₆ was obtained in crystalline form. Its identity and purity were shown by powder X-ray diffraction, Raman, and in-

frared spectroscopy. This facile synthesis represents a route to pure dioxygenyl hexafluoridoplatinate(V) without the demanding synthesis of PtF₆ or the use of high pressure fluorination of platinum or its compounds in the presence of oxygen.

Experimental Section

All work was carried out excluding humidity and air in an atmosphere of dried and purified argon (Westfalen AG) using high-vacuum glass and metal lines or a glovebox (MBraun). Elemental fluorine (Solvay Fluor) was purified using a NaF filled column to remove HF. The well-educated reader may be aware that handling fluorine requires certain skills. Platinum(IV) oxide hydrate (Degussa, 80.65% Pt) was washed with boiling aqua regia and subsequently with water for several times before use. Vessels used for transport and storage were made of borosilicate glass and flame-dried under vacuum before use.

Preparation of O₂PtF₆: A corundum or a passivated magnesium boat was charged with platinum(IV) oxide hydrate (100 mg) and exposed to a stream of diluted fluorine (10% in Argon) in a corundum tube furnace. The furnace was closed with a corundum covered nickel cooling finger as described in the discussion. Upon heating the furnace to 250 °C the reaction started, while at 275 °C reaction speed was more satisfying. After about 10 d at target temperature, the reaction had ceased and roughly 60 mg of O₂PtF₆ were deposited on the cooling finger. After rising the temperature up to 300 °C, 40 mg of additional O₂PtF₆ could be isolated. The yield is highly dependent of the amount of impurities in the starting material. As usual in Klemm-type fluorinations, heating should be applied stepwise. We recommend heating in steps of 25 °C with a heating rate of 0.2 K·min⁻¹ followed by a passivation time of 240 min at constant temperature.

Powder X-ray Diffraction: Powder X-ray diffraction was conducted with a STOE StadIP powder diffractometer using Cu-K_{α1} radiation, a Ge monochromator and a Mythen1K detector. Samples were powdered in agate mortars under glovebox atmosphere and prepared in Lindemann capillaries made of fused silica, which were flame-dried in vacuo before use.

Phase analysis was carried out with WinXPOW,^[19] profiles were fitted with JANA 2006.^[20]

IR- and Raman Spectroscopy: IR spectra were recorded with a Bruker alpha FT-IR spectrometer using the Diamond ATR unit with a resolution of 4 cm⁻¹ inside our glovebox. Spectra were processed with the OPUS software package.^[21] Raman spectra were recorded with a HORIBA Jobin Yvon's LabRAM 800HR spectrometer, using the 632.832 nm excitation line of a He/Ne laser. A sample of coarsely ground O₂PtF₆ was sealed inside a 0.3 mm fused silica capillary, which was flame dried and passivated with 10% (v/v) F₂ in Ar before use. The sample decomposed in the laser beam at 25 mW, yet a rough spectrum could be acquired in a quick measurement.

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): Sketch of the cooling finger, sealing a fluorine flow furnace, photograph of intensely illuminated O₂PtF₆.

Acknowledgements

F.K. thanks the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for a Heisenberg professorship. We thank Solvay for the generous donation of elemental fluorine, as well as Prof. Dr. B. G. Müller, Gießen, for the generous donation of Pt compounds. We also thank Dr. M. B. Fichtl, TU München, for the thermogravimetric measurement, Dr. I. Kuzu, Phillips-Universität Marburg, for the recorded Raman spectra and R. Göring, TU München, for his great welding skills in construction of the cooling finger. We thank Prof. S. Riedel, FU Berlin, for drawing our attention to platinum oxyfluorides in the first place and apologize to him for not being able to deliver such a compound for further matrix studies, yet.

References

- [1] N. Bartlett, D. H. Lohmann, *Proc. Chem. Soc. London* **1960**, 14–15.
- [2] N. Bartlett, D. H. Lohmann, *Proc. Chem. Soc. London* **1962**, 115–116.
- [3] N. Bartlett, D. H. Lohmann, *J. Chem. Soc.* **1962**, 5253–5261.
- [4] N. Bartlett, et al. in: *The Oxidation of Oxygen and Related Chemistry* (Ed.: N. Bartlett), World Scientific Co. Pte. Ltd., Singapore, **2001**.
- [5] K. O. Christe, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 4588–4590.
- [6] N. Bartlett, D. H. Lohmann, *J. Chem. Soc.* **1964**, 619–626.
- [7] B. Weinstock, H. H. Claassen, J. G. Malm, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5832–5832.
- [8] B. Weinstock, J. G. Malm, E. E. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4310–4317.
- [9] J. A. Ibers, W. C. Hamilton, *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 1748–1752.
- [10] O. Graudejus, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1076–1082.
- [11] A. R. Young, T. Hirata, S. I. Morrow, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 20–22.
- [12] S. S. Rudel, T. G. Müller, F. Kraus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 641, 298–303.
- [13] A. J. Edwards, W. E. Falconer, J. E. Griffiths, W. A. Sunder, M. J. Vasile, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1129–1133.
- [14] J. E. Griffiths, W. A. Sunder, *J. Fluorine Chem.* **1975**, 6, 533–556.
- [15] L. Wöhler, *Z. Anorg. Chem.* **1904**, 40, 432–464.
- [16] N. Bartlett, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 433–439.
- [17] K. Seppelt, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 1296.
- [18] M. J. Vasile, W. E. Falconer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 316–318.
- [19] *STOE WinXPOW*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2011**.
- [20] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Jana 2006 – The Crystallographic Computing System*, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, **2013**.
- [21] *OPUS*, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germany, **2012**.

Received: July 27, 2015

Published Online: August 28, 2015

Z. Anorg. Allg. Chem. **2015** · ISSN 0044–2313

SUPPORTING INFORMATION

Title: A Facile Synthesis of Pure O₂PtF₆

Author(s): S. S. Rudel, F. Kraus*

Ref. No.: Z201500616

7.10 A Facile Synthesis of Pure O_2PtF_6

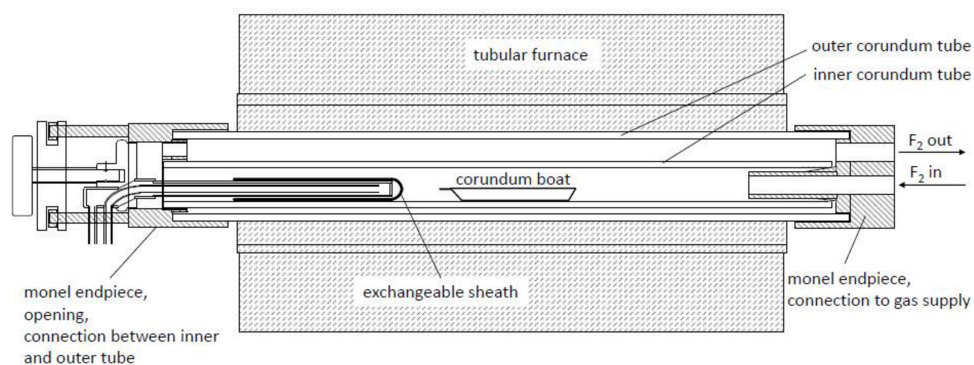


Figure S1. Construction sketch of the cooling finger sealing a fluorine flow furnace. The sketch also shows the exchangeable sheath of the cooling finger as well as a boat that holds the material to be fluorinated.

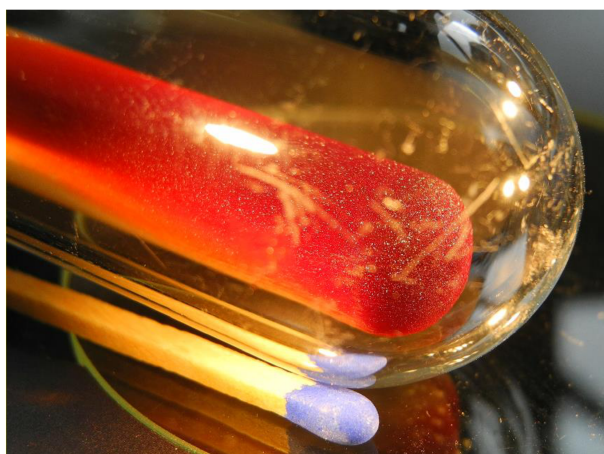


Figure S2. Photography of an O_2PtF_6 covered corundum sheath inside a *Schlenk* tube, showing the red color of O_2PtF_6 by means of the intense illumination with the light of a microscope. Match used as a size reference.

8 Anhang

8.1 Tabellen zu Ammoniak als Lösungsmittel

Empirische Gleichung zur Dampfdruckberechnung von flüssigem Ammoniak vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt:^[330]

$$p = \exp \left(a_0 + a_1 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{n_1} + a_2 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{3n_1} \right) \cdot \ln \frac{T}{T_c} \cdot 0.01 \cdot p_c \quad (8.1)$$

p Druck in bar

T Temperatur in K

T_c kritische Temperatur = 405.37 K

a_0 7.115168

a_1 9.478726

a_2 20.23684

n_1 1.89

p_c kritischer Druck = 11345 kPa

In Tabelle 8.1 sind die nach Gleichung 8.1 berechneten Dampfdrücke in Schritten von 5 °C aufgelistet.

Tabelle 8.1. Dampfdrucktabelle für Ammoniak.

T/°C	p/bar	T/°C	p/bar
-78.00	0.06	30.00	11.68
-75.00	0.07	35.00	13.51
-70.00	0.11	40.00	15.56
-65.00	0.16	45.00	17.83
-60.00	0.22	50.00	20.34
-55.00	0.30	55.00	23.11
-50.00	0.41	60.00	26.15
-45.00	0.55	65.00	29.48
-40.00	0.72	70.00	33.11
-35.00	0.93	75.00	37.08
-30.00	1.20	80.00	41.39
-25.00	1.52	85.00	46.06
-20.00	1.90	90.00	51.13
-15.00	2.36	95.00	56.60
-10.00	2.91	100.00	62.52
-5.00	3.55	105.00	68.91
0.00	4.30	110.00	75.80
5.00	5.16	115.00	83.22
10.00	6.16	120.00	91.21
15.00	7.29	125.00	99.82
20.00	8.58	130.00	109.10
25.00	10.04	132.00	113.01

Empirische Gleichung zur Dichteberechnung von flüssigem Ammoniak von -78 bis 100 °C:^[195]

$$\rho_{\text{NH}_3} = \frac{1 + 0.424805 \cdot \sqrt{133 - T} + 0.015938 \cdot (133 - T)}{4.2830 + 0.813055 \cdot \sqrt{(133 - T)} - 0.0082861 \cdot (133 - T)} \quad (8.2)$$

Die Temperatur T ist in °C einzusetzen, um die Dichte in $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ zu erhalten.

In Tabelle 8.2 sind die nach Gleichung 8.2 berechneten Dampfdrücke in Schritten von 5 °C aufgelistet. Zusätzlich wurden experimentell bestimmte Werte bis zur kritischen Temperatur ergänzt.

Tabelle 8.2. Dichte und spezifisches Volumen von Ammoniak in Abhängigkeit der Temperatur.^[195]

T/°C	$\frac{1}{\rho}/\frac{\text{ml}}{\text{g}}$	$\rho/\frac{\text{g}}{\text{ml}}$	T/°C	$\frac{1}{\rho}/\frac{\text{ml}}{\text{g}}$	$\rho/\frac{\text{g}}{\text{ml}}$
-78	1.36	0.7343	30	1.68	0.5952
-75	1.37	0.7309	35	1.7	0.5875
-70	1.38	0.7253	40	1.73	0.5795
-65	1.39	0.7195	45	1.75	0.5713
-60	1.4	0.7138	50	1.78	0.5629
-55	1.41	0.7079	55	1.8	0.5542
-50	1.42	0.7020	60	1.83	0.5452
-45	1.44	0.6960	65	1.87	0.5360
-40	1.45	0.6900	70	1.9	0.5263
-35	1.46	0.6839	75	1.94	0.5163
-30	1.48	0.6777	80	1.98	0.5057
-25	1.49	0.6714	85	2.02	0.4946
-20	1.5	0.6650	90	2.07	0.4829
-15	1.52	0.6585	95	2.13	0.4704
-10	1.53	0.6520	100	2.19	0.4569
-5	1.55	0.6453	109.25	2.3	0.4339*
0	1.57	0.6386	116.4	2.47	0.4056*
5	1.58	0.6317	121.3	2.61	0.3831*
10	1.6	0.6247	123.2	2.67	0.3750*
15	1.62	0.6175	125.45	2.79	0.3584*
20	1.64	0.6103	129.6	3.08	0.3246*
25	1.66	0.6028	132.3	4.23	0.2362*

*experimentell bestimmt



Prof. Dr. Kraus - Fluorchemie - Philipps-Universität - 35032 Marburg

An

Fachbereich
Chemie
Anorganische Chemie, Fluorchemie

Prof. Dr. Florian Kraus

Tel.: +49 6421 282 666 8

Fax: +49 6421 282 575 5

E-Mail: f.kraus@uni-marburg.de

Sek.: Stella Maris Schenk

Tel.: +49 6421 282 566 9

E-Mail: schenk@chemie.uni-marburg.de

Anschrift: [Hans-Meerwein-Straße 4](#)

[35032 Marburg](#)

Web: <https://www.uni-marburg.de/de/fb15/arbeitsgruppe/n/ag-kraus>

Marburg, 14.06.19

Betriebsanweisung und Gefährdungsbeurteilung für den Umgang mit Cyanwasserstoff / Blausäure

B. Sc. Joachim Preinl, M. Sc. Stefan Rudel, Prof. Dr. Florian Kraus

Inhalt

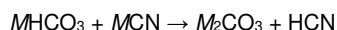
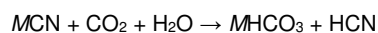
Physikalische und chemische Eigenschaften von Cyanwasserstoff (HCN).....	2
Giftwirkung und Expositionsgrenzen	5
Schutzmaßnahmen und Brandbekämpfung.....	7
Erste Hilfe	10
Darstellung von wasserfreiem Cyanwasserstoff für Versuchszwecke	11
Entsorgung	12
Gefährdungsbeurteilung und mögliche Störfälle	13
Literatur.....	15

Physikalische und chemische Eigenschaften von Cyanwasserstoff (HCN)

Cyanwasserstoff (Tabelle 1), das Nitril der Ameisensäure, ist eine bei 26 °C siedende, klare, hochentzündliche und äußerst giftige Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch, der als bittermandelartig beschrieben werden kann. Wasserfreier flüssiger Cyanwasserstoff zählt zu den wasserähnlichen Lösungsmitteln. Er zeigt Autoprotolyse – jedoch in deutlich geringerem Ausmaß als Wasser, eine hohe Dielektrizitätskonstante von 115 C/Vm (20 °C) und damit die Fähigkeit ionische Substanzen zu lösen. Somit stellt er ein potentiell Medium für eine Vielzahl an Reaktionen dar, wie sie aus der wässrigen Chemie bekannt sind.

Grundsätzlich ist Cyanwasserstoff mit Wasser oder Ethanol in jedem Verhältnis mischbar. In seiner wässrigen Lösung, der Blausäure, liegen nur etwa vier Prozent der HCN-Moleküle in dissoziierter Form vor, was diese als schwache Säure kennzeichnet ($pK_s = 9,4$).

Die Darstellung von HCN erfolgt im Labor üblicherweise aus Cyaniden durch Säurezugabe. An feuchter Luft wird Cyanwasserstoff bereits durch die Reaktion mit CO_2 aus Cyaniden freigesetzt. *M* stehe für ein beliebiges Alkalimetallkation.



Praktisch stellt sich das Problem jedoch deutlich komplizierter dar, da auch Mischsalze und Hydrate entstehen können, was zu einer Vielfalt an möglichen Produkten wie z.B. $(KHCO_3)_2 \cdot K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ führen kann.

Auf trockenem Wege kann auch eine Pyrolyse von $K_4[Fe(CN)_6]$ oder die Reaktion von $Hg(CN)_2$ mit H_2S zur HCN-Darstellung dienen. Ebenso ist eine Umsetzung von $Hg(CN)_2$ mit Aluminiumspänen in Wasser möglich. Sehr reines HCN-Gas kann auch durch Reaktion von Ammoniumformiat mit P_4O_{10} in einem Rohrofen erzeugt werden. Zusammenfassung wichtiger stoffspezifischer Daten:

Summenformel	HCN
Synonyme	Cyanwasserstoff, Cyanwasserstoffsre., veraltete Bez.: Preußische Säure
relative Molmasse (M_r)	27,03 g · mol ⁻¹
Schmelzpunkt	-14 °C
Siedepunkt	26 °C
Flammpunkt	-18 °C
Dichte bei 20 °C	0,687 g · mL ⁻¹
Dampfdruck bei 0 und 22 °C	350 bzw. 877 mbar
Dampfdichte am Siedepunkt	1,19 g · L ⁻¹
Dichte bei 30 °C und 1 atm	1,16 g · L ⁻¹
kritische Dichte	195 g · L ⁻¹
kritischer Druck	50 bar
kritische Temperatur	184 °C
Polymerisationswärme	1580 kJ · kg ⁻¹
Zündtemperatur	535 °C

Tabelle 1: Wichtige stoffspezifische Daten.

Zur technischen Darstellung sind diverse weitere Methoden bekannt, die jedoch im Labormaßstab ungeeignet erscheinen, weshalb hier nicht weiter darauf eingegangen wird.

Verbrennung von Cyanwasserstoff

Cyanwasserstoff bildet mit Luft und Sauerstoff hochentzündliche Gemische, die mit sehr heißer Flamme praktisch vollständig verbrennen (stark exotherme Reaktion). Dies geht mit einer räumlichen Ausdehnung des Gasgemisches einher (Explosion). Unter optimalen Bedingungen werden Verbrennungstemperaturen bis zu 2700 °C erreicht. Hierbei entstehen in Abhängigkeit der Temperatur N₂, NO, CO₂, CO, CO₂ und NH₃. Die Explosions-grenzen der beiden wichtigsten HCN-Gasgemische sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst:

in Vol.-% HCN	untere Grenze	obere Grenze
HCN-O ₂ -Gem.	6,1	89,4
HCN-Luft-Gem.	5,5	46,6

Tabelle 2: Explosionsgrenzen unterschiedlicher HCN-Gasgemische.

Weitaus höhere Temperaturen können bei der Verbrennung von Gasgemischen aus Cyanwasserstoff, Sauerstoff und Fluor erzielt werden. Basierend auf thermodynamischen Berechnungen wird eine ungefähre Maximaltemperatur von 3700 °C erreicht.

Cyanide, die Salze der Blausäure, sind selbst nicht brennbar. Im Brandfall muss jedoch auch hier von HCN-Entwicklung ausgegangen werden.

Polymerisation von Cyanwasserstoff

Selbst in Abwesenheit von Zündquellen ist flüssiger Cyanwasserstoff keine stabile Verbindung. Er vermag in vielfältiger Art und Weise Polymerisationsreaktionen mit sich selbst einzugehen. Die beginnende Polymerisation äußert sich durch gelbliche Verfärbung. Mit anwachsendem Polymerisationsgrad nimmt die Flüssigkeit eine zunehmend bräunliche bis schwarze Färbung an. Es scheiden sich zudem dunkle Flocken ab. Initiiert wird die Polymerisation auf basenkatalytischem Wege. Dieser Prozess wird durch die Anwesenheit von Metalloxiden, Alkalien (hierzu gehört bereits in Glas enthaltenes Natrium-Silikat) und Wasser begünstigt. Des Weiteren führen erhöhte Temperatur und die Einwirkung elektromagnetischer Strahlung, sowohl im UV- als auch im sichtbaren Bereich, zu verstärktem Polymerisationsverhalten. Beide Faktoren bewirken eine gesteigerte Dissoziation der HCN-Moleküle. Die einmal ausgelöste Polymerisationsreaktion verläuft autokatalytisch, exotherm und unter Volumenzunahme, was sich in explosivem Verhalten äußern kann. In Anwesenheit von Wasser kommt es durch die stark exotherme Wärmetönung der Reaktion zur Abspaltung von Ammoniak. Der daraus resultierende Druckanstieg, die Expansion des Polymers, die freiwerdende Reaktionswärme sowie die wärmeisolierende Wirkung des Polymers selbst können eine Explosion auch sehr stabiler

Behältnisse, wie beispielsweise von Stahlzylindern, verursachen. Mit der Bildung von 830 Liter Gas aus einem Liter Flüssigkeit ist die zu erwartende Explosionskraft von Cyanwasserstoff mit der von Nitroglycerin zu vergleichen.

Flüssiger Cyanwasserstoff, der außer einem maximalen Massenanteil von einem Prozent Wasser keine weiteren Zusätze enthält, weist auch nach einem Jahr keinerlei Veränderungen auf. Ein Wassergehalt von über zwei Gewichtsprozent ist jedoch bereits als gefährlich einzustufen. Für die sichere Aufbewahrung von HCN ist es daher obligatorisch, geeignete Stabilisatoren zuzusetzen, welche die Konzentration an freien Cyanidionen verringern. Bevorzugt werden beispielsweise Schwefelsäure (H_2SO_4), Phosphorsäure (H_3PO_4), Schwefeldioxid (SO_2), Oxalsäure ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) oder Ameisensäure (HCO_2H) bis zu einem Säuregehalt von 0,001 bis 0,5 %. Geringere Protonenkonzentrationen als bei $\text{pH} = 3$ ermöglichen bereits die Initiation der Polymerisation durch Cyanidionen. Laut Jander ist jedoch das Ionenprodukt von HCN noch nicht ausreichend genau bestimmt, so dass diese Angabe nur unter Vorbehalt gültig ist.

Die Zugabe von Halogenwasserstoff hat keine stabilisierende Wirkung, sie führt lediglich zu Oligomerisierung. Durch C-N-Bindungsknüpfung und anschließende Zyklisierung entsteht *sym*-Triazin ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$).

Konzentrierte, wässrige Lösungen von Cyanwasserstoff zeigen in Puncto Polymerisationsneigung und Brandgefahr ein recht ähnliches Verhalten wie die wasserfreie Form. So trübt sich eine einmolare HCN-Lösung innerhalb von 24 h bei Zimmertemperatur. Bei ausreichender Verdünnung ($c < 0,1 \text{ M}$) findet allerdings selbst bei längerem Erhitzen keine Polymerisation mehr statt.

Wässrige Lösungen von HCN, die in basisch reagierendem Glas aufbewahrt werden, müssen auf einen pH-Wert von $\text{pH} < 3$ eingestellt werden, in neutral reagierendem Glas genügt die Einstellung eines pH-Wertes von < 4 , um die Polymerisation aufgrund geringerer Cyanidionenkonzentration weitgehend zu unterbinden.

Giftwirkung und Expositionsgrenzen

Cyanwasserstoff ist eines der am schnellsten wirksamen Gifte für Mensch und Tier. Beim Umgang mit der Verbindung ist daher auf eine besonders sichere Arbeitsweise zu achten. Die Resorption des Stoffes erfolgt in erster Linie über den Atemtrakt, sekundär auch über die Haut. HCN kann generell auch über alle Schleimhäute in den Körper gelangen, weshalb auch die orale Aufnahme wässriger Blausäure sowie ihrer Salze als lebensgefährlich einzustufen ist. Die orale Aufnahme spielt im Labor keine Rolle (außer bei suizidaler Absicht).

In Zilkers „Klinische Toxikologie für die Notfall- und Intensivmedizin“ heißt es: „Die erfolgreiche Therapie der Zyanidvergiftung ist eine Herausforderung für jeden Arzt.“

Die rasche Giftwirkung beruht auf der Blockierung der Zellatmung. Cyanwasserstoffvergiftungen sind als „innere Erstickung“ zu betrachten. Der Vergiftete verstirbt bei ausgezeichneter O₂-Sättigung des Blutes. Das HCN-Molekül dringt sehr schnell in Zellen ein und deaktiviert dort die Cytochrom-c-Oxidase der Mitochondrien, deren reaktive Fe(III)-Zentren mit Cyanidionen einen relativ stabilen Komplex bilden. Durch diese Komplexbildung kann Sauerstoff nicht mehr zu Wasser reduziert werden, da der Elektronenübertrag nicht mehr stattfindet. Als direkte Folge kommt die Atmungskette und somit auch die Produktion des Energieträgers ATP zum Erliegen. Der Körper reagiert auf diesen Ausfall mit der Umstellung auf den anaeroben Stoffwechsel, was zu einem starken Anstieg der Lactatkonzentration und schließlich zur Lactatacidose führt. Das Blut des Vergifteten bleibt durch die blockierte Verstoffwechslung mit Sauerstoff gesättigt, behält also die hellrote Farbe des Oxyhämoglobins bei.

Der bittermandelartige Geruch von Cyanwasserstoff ist ein sehr gutes Warnsignal vor gefährlich hohen Konzentrationen, da bereits kleinste Mengen (0,2 - 5,1 ppm) wahrgenommen werden können. Es gibt jedoch Personen, die gegenüber HCN, gleich welcher Konzentration, völlig geruchsunempfindlich sind.

Die inhalative Intoxikation verläuft gewöhnlich in den folgenden vier Stufen ab:

1. Initialstadium: Es kann zu Schleimhautreizung (Augen, Rachen) sowie zu Brennen auf der Zunge und im Rachen kommen. Im Mund wird ein metallischer Geschmack wahrgenommen. Der Körper reagiert mit Tränen und Speichelfluss.
2. Asthmatisches Stadium: Erst Verlangsamung, dann Beschleunigung der Atmung. Es kommt zu einer stärkeren Atemnot bei noch kaum veränderter Herzfrequenz.
3. Konvulsives Stadium: Den Patienten überkommt ein starkes Angstgefühl. Die fehlende Energieversorgung mit ATP bewirkt eine Lähmung der besonders empfindlicher Gehirnzellen und der Regulationszentren des zentralen Nervensystems (Atemzentrum, Kreislaufzentrum, Herzautomatismus). Die Folge sind Krämpfe, Atemnot, Schwindel und Bewusstseinsstrübung. Häufig kommt es zum Erbrechen und zu einem Schwächegefühl in Armen und Beinen bei jetzt erhöhter Herzfrequenz.
4. Asphyktisches Stadium: Es kommt zur Erweiterung der Pupillen, Atemstillstand und schließlich zu einem raschen Eintritt des Todes.

Bei sehr hohen Dosen tritt sofort Bewusstlosigkeit und, meist bereits wenige Atemzüge später, der Tod ein.

Stark Betroffene geraten innerhalb weniger Minuten aus voller Gesundheit in einen lebensbedrohlichen Zustand.

Sehr gefährdet sind in der Regel verwundete Personen (Hautwunden) und all jene, die Alkohol (wenn auch nur in geringen Mengen) konsumiert haben. Schweiß auf der Haut fördert die dermale Aufnahme ungemein. Die tödliche Dosis für den Menschen wird mit etwa 1 mg Cyanwasserstoff pro kg Körpergewicht angegeben, wobei die individuelle Empfindlichkeit sehr unterschiedlich zu sein scheint. Die in der Literatur (Zilker 2008) beschriebenen Expositionsgrenzen lauten wie folgt:

≤ 10 ppm: MAK-Wert, keine Gefährdung bei acht-stündiger Exposition.

18 – 36 ppm: Werden im Allgemeinen auch bei längerer Exposition gut vertragen.

50 – 60 ppm: Beginn der gefährlichen Konzentration, langsame Einstellung von Symptomen. Kann nach mehreren Stunden zum Tode führen.

90 ppm: lebensgefährlich, Tod innerhalb von 30 Minuten möglich.

> 100 ppm: Lebensgefahr durch Aufnahme über die Haut. Atemschutz alleine nicht mehr ausreichend.

100 – 150 ppm: Tod nach ca. 30 – 60 Minuten.

180 – 270 ppm: Wirken rasch tödlich.

300 – 500 ppm: Tod innerhalb weniger Minuten.

> 2000 ppm: Umluftunabhängiger Atemschutz unabdingbar.

Folgende AEGL-Werte werden in Acute Exposure Guideline Levels for Selected Airborne Chemicals: Volume 2 (2002), (<http://nap.edu/10522>), genannt:

TABLE 5-1 Summary Table of AEGL Values for Hydrogen Cyanide (ppm [mg/m³])

Classification	10 min	30 min	1 h	4 h	8 h	End Point (Reference)
AEGL-1 ^a (Nondisabling)	2.5 (2.8)	2.5 (2.8)	2.0 (2.2)	1.3 (1.4)	1.0 (1.1)	No adverse health effects—humans (Hardy et al. 1950; Grabois 1954; Maehly and Swensson 1970; Leeser et al. 1990); mild central nervous system effects—humans (El Ghawabi et al. 1975)
AEGL-2 (Disabling)	17 (19)	10 (11)	7.1 (7.8)	3.5 (3.9)	2.5 (2.8)	Slight central nervous system depression—monkey (Purser 1984)
AEGL-3 ^b (Lethal)	27 (30)	21 (23)	15 (17)	8.6 (9.7)	6.6 (7.3)	Lethality (LC ₀₁)—rat (E.I. du Pont de Nemours 1981)

Schutzmaßnahmen und Brandbekämpfung

Technische Schutzmaßnahmen

An Arbeitsplätzen dürfen Cyanide und Cyanwasserstoff nur in Mengen vorhanden sein, die für den Fortgang der Arbeiten erforderlich sind. In einem Labor ist diese Menge laut TRGS 526 für sehr giftige Flüssigkeiten auf 100 mL begrenzt. Der Umgang mit Cyanwasserstoff hat stets, wenn auch nur in kleinsten Mengen, unter einem gut ziehenden Abzug zu erfolgen. Für die Aufbewahrung als auch den Umgang von und mit Cyanwasserstoff sind geschlossene Behältnisse bzw. Apparaturen zu verwenden. Alle Behälter und Gefäße sind eindeutig und dauerhaft zu kennzeichnen (mit Bleistift beschriftete Etiketten, die mit Tesafilm umhüllt werden). Nach Möglichkeit sollte die Handhabung im Unterdruck erfolgen, so dass der Austritt von HCN aus der Apparatur ausgeschlossen wird. Ist dies nicht möglich, so können austretende Gase zum Beispiel mit Hilfe von mit Natronlauge gefüllten Gaswaschflaschen von HCN befreit werden. Der verbleibende HCN-Partialdruck ist abhängig vom pH-Wert der Natronlauge. Bei einem pH-Wert von 12,1 beträgt der HCN-Dampfdruck über einer 0,01 molaren NaCN-Lösung 10^{-3} mbar.

Die Umgebungsluft der Arbeitsgefäße ist stets mittels geeigneter Indikatoren auf den Giftstoff zu kontrollieren. Hierfür eignen sich z.B. elektronische Messgeräte aber auch schlichte Farbindikation durch Blaufärbung von feuchtem Benzidin-Kupferacetat-Papier. Die Farbänderung dieses Reagenzpapiers tritt bereits innerhalb von zehn Sekunden nach Einwirkung einer Konzentration von 18 ppm ein. Aufgrund rückläufiger Wirksamkeit sollte das Reagenz jedoch wöchentlich erneuert werden. Eine gute Möglichkeit die HCN-Konzentration in der Luft zu bestimmen, bieten auch Prüfröhrchen, wie sie z.B. von der Firma Dräger angeboten werden. Wir verwenden einen Dräger Pac 7000 Gas Monitor, mit Alarmschwellen von 1.9 und 3.8 ppm. Der Gasmonitor befindet sich im Fluorlabor 02 /1600 auf dem Kontaminationsmonitor neben dem Laborausgang.

Aufbewahrung

Die Aufbewahrung von Cyanwasserstoff darf nur in einer kühlen, vor Licht geschützten und gut belüfteten Umgebung erfolgen. Dafür eignet sich ein im Labor befindlicher Kühlschrank. Es empfiehlt sich, bruchssichere Gefäße zu verwenden und Glasgeräte vor dem Umfallen und z.B. mit Luftpolsterfolie vor Bruch zu schützen. Von Vorteil ist auch die Verwendung von Kolben mit Teflonventilen, da bei diesen ein versehentliches Öffnen nahezu ausgeschlossen ist. Es ist immer damit zu rechnen, dass sich ein leichter Überdruck aufbaut. Hähne und Stopfen sind entsprechend zu sichern.

Zur Aufbewahrung von flüssigem Cyanwasserstoff verwendete Glasgeräte müssen vor ihrer Befüllung über eine Dauer von zwei bis drei Stunden mit 0,25%-iger Säurelösung behandelt werden. Für die Aufbewahrung größerer Mengen sind Metallbehälter aus rostfreiem Stahl des Typs 316 oder aus Aluminium zu verwenden. Auch diese sind vor ihrer Befüllung ausreichend lange mit einer 1 %-igen Schwefelsäure zu behandeln. Zur Lagerung sind dem Gefahrstoff weiterhin stabilisierende Substanzen zuzusetzen, welche eine Polymerisation unterbinden. In der Literatur findet sich eine sehr große Anzahl möglicher Stabilisatoren, von denen an dieser Stelle nur einige genannt werden sollen:

- Im allgemeinen Säuren wie H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 oder H_3BO_3 . Von der Verwendung von Halogenwasserstoffen ist aus genannten Gründen abzusehen. ACHTUNG: Bei übermäßigem Zusatz an Schwefelsäure kommt es zur Zersetzung von HCN. In über 70%-iger wässriger H_2SO_4 kommt es bereits bei Zimmertemperatur zur vollständigen Zersetzung von HCN.
- P_2O_5 , SO_2 , HCO_2H (Ameisensäure)
- Cobaltoxalat oder eine Mischung aus Cobalt- und Nickeloxalat.
- CaCl_2 , CoCl_2 , SnCl_2 , NiCl_2 , AsCl_3 , SbCl_3 ,
- $\text{Co}(\text{CN})_2$, $\text{Ni}(\text{CN})_2$
- Ag_2SO_4 , CuSO_4

Weitere Möglichkeiten der Stabilisierung sind:

- Aktivkohle: Stabilisierung durch Adsorption
- Bindung von HCN in Form leicht wieder zu zerlegender Verbindungen: Bindung an Aceton zu Acetoncyanhydrin.

Kleine Mengen an flüssigem HCN können beispielsweise mittels Calciumchlorid (CaCl_2) oder Phosphorpenoxid (P_2O_5) getrocknet und anschließend über trockenem Magnesiumsulfat im Tiefkühlschrank aufbewahrt werden.

Persönliche Schutzmaßnahmen

Bei Gefahr des Substanzkontaktes sind chemikalienbeständige Handschuhe aus Butylkautschuk zu tragen. Besteht die Gefahr der Inhalation von Konzentrationen oberhalb des MAK-Wertes (10 ppm) sind geeignete Atemschutzgeräte mit Filtern des Typs B (Kennfarbe grau) zu benutzen. Im Fluorlabor können daher die üblichen ABEK2 P3-Filter verwendet werden, die sich vor den Laboren 02 /1560 und 02 / 1530 in den roten Wandschränken neben den Türen befinden. Da HCN auch über die unverletzte Haut aufgenommen werden kann, sind Atemschutzgeräte lediglich als Hilfsmittel für den kurzzeitigen Einsatz anzusehen. Bei einer HCN-Konzentration von mehr als 100 ppm bietet eine Atemschutzmaske alleine keinen ausreichenden Schutz mehr und ab einer Konzentration von 2 % HCN schützt nur noch ein umluftunabhängiges Atemschutzgerät (Prüfen z.B. mit Drägererröhrchen oder PAC 7000). Tritt der Gefahrstoff unerwartet in gefährlichen Mengen aus, so ist der gefährdete Bereich umgehend zu räumen und die betroffene Umgebung zu warnen. Mit HCN benetzte Kleidungsstücke sind unverzüglich abzulegen und an die frische Luft zu bringen oder zumindest mit ausreichend Wasser zu bedecken. Bei Haut- und Augenkontakt sind alle betroffenen Stellen mindesten zehn Minuten unter fließendem Wasser zu spülen.

Der Draeger HCN-Gasmonitor befindet sich im Fluorlabor 02 /1600 auf dem Kontaminationsmonitor neben dem Laborausgang. Er ist bei allen Arbeiten mit HCN in den Abzug zu legen (direkt vorne hinter der Abzugscheibe).

Brandbekämpfung

Für die Brandbekämpfung eignen sich je nach Umfang des Brandes CO₂- oder Schaumlöcher. Hydrogencarbonathaltige Löschpulver dürfen nicht eingesetzt werden. Durch die Belastung mit Cyanwasserstoff kann das Löschwasser als giftig einzustufen sein, weshalb auf eine Löschwasserrückhaltung geachtet werden muss. Kann ein Brand gefahrlos und kontrolliert ausbrennen, so ist auf einen Lösversuch zu verzichten. Es ist zweckmäßig, mit dem Löschen eines Brandes erst dann zu beginnen, wenn die Cyanwasserstoffzufuhr zum Brandherd unterbunden ist. Im Gefahrenbereich stehende Cyanwasserstoffbehälter müssen schnellstmöglich mit Wasser gekühlt oder idealerweise aus der Gefahrenzone entfernt werden. Dies ist jedoch nur mit geeigneter Schutzausrüstung zulässig. Je nach zu erwartender HCN-Belastung der Luft bedeutet dies das Tragen eines umluftunabhängigen Atemschutzgerätes oder eines Chemikalienschutzanzuges (vgl. Abschnitt: Giftwirkung und Expositionsgrenzen). Der Selbstschutz ist stets über eine Bekämpfung des Brandes zu stellen.

Erste Hilfe

Das Schicksal des Patienten entscheidet sich meist in der ersten halben Stunde. War die aufgenommene Menge nicht zu groß und setzt die Therapie frühzeitig ein, so kann der Patient gerettet werden.

Hilfe durch Laien

Die betroffene Person ist schnellstmöglich unter Selbstschutz (Atemschutz) aus dem Gefahrenbereich an die frische Luft und in eine halbaufrechte Position zu bringen. Idealerweise wird sofort Sauerstoff über eine Sauerstoffmaske verabreicht. Im Notfall kann beispielsweise auch der Sauerstoff aus einem der in beiden Fluorlaboren vorhandenen Gebläsebrenner genutzt werden. Von einer Mund-zu-Mund-Beatmung ist eher abzusehen, da eine angeblich äußerst geringe Abatmung unveränderten Cyanids nicht unumstritten ist. Mit HCN verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, müssen sofort ausgezogen werden (Handschuhe!). Bei Haut- oder Augenkontakt sind die entsprechenden Körperstellen mindesten zehn Minuten unter fließendem Wasser zu spülen. Ein bereits gebildeter Wundschorf bestehender Verletzungen darf hierbei nicht beschädigt werden.

Hilfe durch den Notarzt

Die Antidote 4-DMAP (4-Dimethylaminophenol) und Natriumthiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sind für eine Behandlung unabdingbar.

Im Erste-Hilfe-Schrank vor Labor 02/1560 liegen die medizinischen Leitlinien der BASF zur Cyanidvergiftung aus, nach denen der Notarzt verfahren kann.

Darstellung von wasserfreiem Cyanwasserstoff für Versuchszwecke

Die Darstellung von HCN erfolgt im Labor zweckmäßig durch Umsetzung von Alkalicyaniden mit verdünnter Schwefelsäure. Hierbei soll ein Zusatz von FeSO_4 die oxidative Wirkung der H_2SO_4 zurückdrängen.

Konkret läuft die Synthese von etwa 25 ml reinem Cyanwasserstoff folgendermaßen ab (1/32 der Literaturangabe):

In einem Zweihalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter mit Druckausgleich wird ein Gemisch aus 17 ml konzentrierter Schwefelsäure, 12,5 ml Wasser und 0,63 g Eisen(II)-Sulfat gemeinsam mit einem Rührfisch vorgelegt. Im Tropftrichter befindet sich eine Lösung von 41,5 g KCN in 37,5 ml Wasser. Auf dem zweiten Hals des Kolbens befindet sich eine Destillationsbrücke mit zwischengeschalteter Vigreuxkolonne. Der Kolbeninhalt wird mit Hilfe eines Wasserbades auf einer Temperatur von 80 °C gehalten. Der Inhalt des Tropftrichters wird über einen Zeitraum von etwa 20 Minuten langsam zugetropft. Anschließend wird der Kolbeninhalt kurz zum Sieden gebracht, um das HCN vollständig auszutreiben. Im Anschluss an die Destillationsbrücke folgen zunächst eine Kühlfalle mit Siedesteinchen und danach ein U-Rohr, welches mit trockenem CaCl_2 gefüllt ist. Beide werden in einem Wasserbad auf 50°C temperiert. Dadurch wird ein Großteil des Wassers aus dem HCN entfernt. Anschließend wird nach dem Passieren eines auf -10 °C gekühlten Liebigkühlers der flüssige Cyanwasserstoff in einem mit NaCl /Eis gekühlten Kolben aufgefangen, in dem sich ein Rührfisch befindet. Das Abgas wird über ein U-Rohr mit CaCl_2 zunächst durch eine leere und anschließend durch eine mit 100 ml 25%-iger Natronlauge gefüllte Waschflasche geleitet, um mitgeführtes HCN zu binden. Vor dem Abbau der Apparatur empfiehlt es sich, HCN-Reste mit einem Stickstoffstrom auszutreiben, so dass diese in der Gaswaschflasche absorbiert werden. Alle cyanidhaltigen Lösungen werden wie unten beschrieben entsorgt.

Aus carbonathaltigen Cyaniden wird bei dieser Art der Darstellung CO_2 freigesetzt, welches in Cyanwasserstoff löslich ist. Beim Erwärmen in verschlossenen Gefäßen kann dies zu unerwartetem Überdruck führen.

Zur Reinigung des so erhaltenen Cyanwasserstoffs wird dieser in den Sumpfkolben einer Rückflussapparatur destilliert in dem sich etwas Sicapent befindet. Der durch das anschließende Refluxieren mit Sicapent getrocknete Cyanwasserstoff wird zuletzt in einen mit frischem Sicapent beschickten Vorratskolben destilliert und hier unter Schutzgas zur Entnahme aufbewahrt. Als Vorratskolben bietet sich ein Rundkolben mit Teflonventil an. Die Entnahme aus dem Vorratskolben erfolgt durch Umkondensieren.

Entsorgung

Cyanidhaltige Rückstände und Abfälle sind bis zu ihrer Vernichtung getrennt von anderen Laborabfällen aufzubewahren.

Ihre Entgiftung erfolgt idealerweise durch Komplexierung zu „Berliner Blau“ (Reaktion mit einem Gemisch aus Fe(II)- und Fe(III)-Salzen), oder durch Oxidation mit verdünntem H_2O_2 (ca. 3%) bei pH 10-11. Nach vorsichtigem Ansäuern erfolgt die weitere Oxidation bei pH 8-9. KOCN und NaOCN können dann ins Abwasser gegeben werden, Cyanate anderer Metalle (z.B. Schwermetalle) werden als basische anorganische Salzlösung im Kanister mit blauem Band entsorgt.

- Cyanidlösung auf einen Gehalt kleiner 2% verdünnen
- pro 50 mL Lösung sind unter Rühren ca. 5 mL 10%ige NaOH(aq) und circa 60 mL 30 %iges H_2O_2 zuzugeben
- Nachweis der quantitativen Vernichtung: Eine kleine Menge entnehmen (Rggl. oder Tüpfelplatte), dazu **wenige** Tropfen frische 5%ige FeSO_4 -Lsg., kurz aufkochen (30 Sekunden), dann einige Tropfen 1%ige FeCl_3 -Lösung zugeben. Ggf. mit 6M HCl gegen Lackmus ansäuern (Umschlag bei pH = 4,5). Ist noch Cyanid vorhanden bildet sich Berliner Blau.

Optional ist auch eine Fällung als Triethylamin-Hexacyanoferrat (Reaktion mit $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und Triethylamin), oder die Oxidation mittels Hypochlorit-Lösungen möglich. Letztere Methode ist jedoch nicht ganz ungefährlich. Die Zugabe der Lösung darf nur äußerst vorsichtig und in kleinen Portionen erfolgen. Der pH-Wert ist zuvor in jedem Fall auf pH = 14 einzustellen.

Das Eindringen cyanidhaltiger Lösungen (auch Löschwasser) in die Kanalisation oder das Erdreich ist in jedem Fall zu verhindern und muss für den Fall entsprechenden Behörden gemeldet werden. Im Gefahrenfall ist die Feuerwehr auf diesen Umstand hinzuweisen. Weitere Schritte obliegen der Verantwortung der Feuerwehr.

Gefährdungsbeurteilung und mögliche Störfälle

Unter Beachtung der diskutierten Punkte ist von keiner Gefährdung auszugehen. Eine Substitution von HCN ist nicht möglich. Es sollten nicht mehr als 50 mL HCN gehandhabt werden und auch dies nur im Vorratsgefäß. Als Reaktionsmedium genügen i.d.R. 2 bis 5 mL HCN. Die Handhabung von HCN im Unterdruck (nach Möglichkeit) verhindert den unbeabsichtigten Austritt.

HCN verspritzt oder verschüttet – Glasbruch:

Im Abzug: Binden mit Eisen(II)-sulfatlösung. Aufnehmen mit Wasser.

Außerhalb des Abzugs: Labor sofort räumen. Je nach ausgetretener Menge unter Atemschutz beseitigen, oder Labor nicht mehr betreten und Feuerwehr verständigen.

Eine explosionsfähige Atmosphäre kann durch den 8-fachen Luftwechsel sowie die gehandhabte Menge im Labor nicht gebildet werden, wohl aber eine aufgrund der Toxizität sehr bedenkliche Konzentration.

Bei einem angenommenem Austritt von 50 ml flüssigem HCN (Vorratskolben z.B. bei Synthese fallen gelassen) und unter der Annahme dass dieser sofort vollständig verdampft (heißer Sommertag), werden rund 29 L HCN-Gas gebildet. In einem 200 m³ großen Labor kann so eine durchschnittliche Konzentration von etwa 145 ppm HCN erreicht werden. Lokal ist natürlich eine höhere Konzentration zu erwarten. Dies stellt auch für einen mit Atemschutzmaske ausgestatteten Menschen eine Gefahr dar, da die Konzentration von 100 ppm HCN überschritten wird, ab der die Aufnahme über die Haut als lebensgefährlich angesehen wird.

Spritzer auf dem Experimentator: Kleidung unter Selbstschutz entfernen. Abwaschen mit reichlich Wasser. Im Zweifel Notarzt verständigen. Sauerstoff (z.B. von Brenneranschlüssen) einatmen!

Austritt von gasförmigem HCN: Arbeiten finden grundsätzlich nur in kleinen Ansätzen in geschlossenen Apparaturen im Abzug statt. Da immer mit dem Auftreten eines leichten Überdrucks gerechnet werden muss, sind immer Latexhandschuhe zu tragen – diese verhindern den Hautkontakt und sind danach sofort zu entsorgen.

Kontrolle der Luftbelastung mit Dräger Gas Monitor. Der Gasmonitor befindet sich im Fluorlabor 02 /1600 auf dem Kontaminationsmonitor neben dem Laborausgang.

Undichte Apparaturen: Wenn möglich, eine eventuell vorhandene Heizung entfernen, den Ansatz kühlen und das Leck beheben (Nachfetten / Pizein aufbringen). Alternativ muss der Cyanwasserstoff bei geschlossenem Abzug abgedampft werden.

Siedeverzüge: Heizung entfernen bzw. Ansatz kühlen.

Einatmen von HCN: Aus dem Gefahrenbereich bringen, Notarzt rufen, Sauerstoff einatmen lassen. Hierfür kann zum Beispiel auch der Sauerstoff aus einem der in beiden Fluorlaboren vorhandenen Gebläsebrenner genutzt werden.

Brand im Abzug: Löschen und Feuerwehr informieren! HCN-Behälter kühlen oder aus dem Gefahrenbereich entfernen. Kleinere HCN-Brände wenn möglich ausbrennen lassen und HCN-Zufuhr unterbrechen. Löschen mit CO₂- oder Schaumlöscher möglich. Keine hydrogencarbonathaltigen Löschpulver!

Ausfall der Lüftung: Alle Arbeiten erfolgen in geschlossenen Apparaturen. Austretendes HCN-Gas wird in Gaswaschflaschen gebunden. Das Freiwerden geringer Mengen HCN ist nur beim Öffnen der Apparatur z.B. zur Zugabe von zusätzlichen Reagenzien oder zum Anschluss von Geräten zu erwarten. Diese Arbeiten sicher beenden. Bei der Synthese von HCN wird im Störfall der Tropftrichter geschlossen und das Heizbad entfernt. Im ungünstigsten Fall, dass gerade bei Ausfall der Lüftung HCN verschüttet wird, ist das Labor sofort zu räumen. Eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff kann den Dampfdruck von HCN zwar reduzieren, ist jedoch nur von begrenzter Dauer. Außerdem muss darauf geachtet werden, keine anderen Gase wie Argon oder Luft zu kondensieren, da diese beim Auftauen zu einem erheblichen Druckanstieg und zum Verspritzen von HCN führen können.

Feueralarm: Arbeiten sicher beenden. Heizbäder entfernen. Sicherstellen, dass kein Aufbau von Überdruck möglich ist. Eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff bietet keinen ausreichenden Schutz, da dieser unter Umständen während des Zeitraums einer Gebäuderäumung verdampfen kann, wodurch dann keine Kühlung mehr gewährleistet ist. Das dargestellte HCN soll in einem solchen Fall über Überdruckventile in den Abzug abgelassen werden.

Polymerisation: Tritt in ordnungsgemäß vorbehandelten, sauberen Glasgefäßen bei getrocknetem HCN mit Stabilisator an sich nicht auf. Der Inhalt der Vorratsgefäße ist regelmäßig auf Verfärbung zu kontrollieren und im Zweifel zu entsorgen.

Entsorgung: HCN in Wasser aufnehmen und als Berliner Blau unschädlich machen. Entsorgung im **basischen** Abfall.

Alleinarbeit mit HCN ist untersagt.

Literatur

- Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, C [D1] 14
- Gestis-Stoffdatenbank
- G. Jander, H. Spandau, C. C. Addison, Chemistry in Nonaqueous Ionizing Solvents - Volume II Chemistry in Anhydrous, Prototropic Inorganic Solvents - Part 1 Inorganic Chemistry in Liquid Hydrogen Cyanide and Liquid Hydrogen Fluoride, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig **1971**
- K. H. Slotta, Bromcyan und wasser-freie Blausäure, *Chem. Ber.* **1934**, 67, 1028-1030
- Römpp Chemielixikon, 9. Auflage **1995**
- BG-Merkblatt M 002, **12/89**, Cyanwasserstoff, Blausäure, Cyanide
- Zilker, Klinische Toxikologie für die Notfall- und Intensivmedizin, Uni-Med Verlag AG, Bremen, London, Boston, **2008**

X

Prof. Dr. Florian Kraus

8.3 Kristallographische Daten und Atomkoordinaten der Verbindungen aus Abschnitt 4.3

8.3.1 $[\text{U}_3(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{15}][\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{Br}_{11} \cdot 15.23 \text{NH}_3$

Tabelle 8.4. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} für $[\text{U}_3(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{15}][\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{Br}_{11} \cdot 15.23(3)\text{NH}_3$.

Atom	Position	x	y	z	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
U1	$2i$	1.26973(2)	-0.39928(2)	0.41770(2)	0.01247(5)
U2	$2i$	1.30649(2)	-0.27138(2)	0.31551(2)	0.01394(5)
U3	$2i$	1.06826(2)	-0.42772(2)	0.26461(2)	0.01196(5)
U4	$2i$	1.06179(2)	-0.26093(2)	0.39712(2)	0.01200(5)
U5	$2i$	0.87908(2)	0.10565(2)	0.22426(2)	0.01192(5)
U6	$2i$	0.62045(2)	0.17046(2)	0.16740(2)	0.01064(5)
U7	$2i$	0.52215(2)	0.30113(2)	0.06159(2)	0.01067(5)
Br1	$2i$	1.36305(5)	-0.61983(4)	0.53190(4)	0.02511(13)
Br2	$2i$	1.34130(5)	-0.63606(4)	0.25616(3)	0.01819(11)
Br3	$2i$	1.36075(5)	-0.15869(4)	0.59991(3)	0.01900(11)
Br4	$2i$	1.33571(6)	-0.45397(4)	0.09107(4)	0.02633(14)
Br5	$2i$	1.01056(5)	-0.15890(4)	0.17164(3)	0.02129(12)
Br6	$2i$	1.10702(5)	0.05522(4)	0.43466(3)	0.01935(11)
Br7	$2i$	0.53762(5)	-0.11622(4)	0.18806(3)	0.01817(11)
Br8	$2i$	0.71867(5)	-0.03951(4)	-0.02632(3)	0.01792(11)
Br9	$2i$	0.94752(5)	0.38189(4)	0.38972(3)	0.01809(11)
Br10	$2i$	0.92069(5)	0.31975(4)	0.09357(3)	0.01898(11)
Br11	$2i$	0.72166(5)	0.57587(4)	0.21275(3)	0.02148(12)
N1	$2i$	1.1752(4)	-0.3396(3)	0.3492(2)	0.0128(9)

weiter auf der nächsten Seite

Tabelle 8.4. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} für $[\text{U}_3(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{15}][\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{Br}_{11}\cdot 15.23(3)\text{NH}_3$ (Fortsetzung).

Atom	Position	x	y	z	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
N2	$2i$	1.3765(4)	-0.2729(3)	0.4293(3)	0.0174(10)
H2A	$2i$	1.447465	-0.276166	0.436542	0.021
H2B	$2i$	1.359590	-0.231316	0.460259	0.021
N3	$2i$	1.3708(4)	-0.3983(3)	0.3262(3)	0.0177(10)
H3A	$2i$	1.442266	-0.394256	0.338996	0.021
H3B	$2i$	1.348263	-0.439956	0.289682	0.021
N4	$2i$	1.1571(4)	-0.5073(3)	0.3321(2)	0.0152(9)
H4A	$2i$	1.196072	-0.542204	0.308941	0.018
H4B	$2i$	1.110293	-0.534536	0.349191	0.018
N5	$2i$	1.1622(4)	-0.3090(3)	0.4839(3)	0.0163(9)
H5A	$2i$	1.118930	-0.336052	0.503339	0.020
H5B	$2i$	1.203579	-0.268262	0.515316	0.020
N6	$2i$	1.1858(4)	-0.1739(3)	0.3591(3)	0.0189(10)
H6A	$2i$	1.220884	-0.132802	0.393037	0.023
H6B	$2i$	1.151968	-0.153940	0.326949	0.023
N7	$2i$	1.1902(4)	-0.3515(3)	0.2164(3)	0.0186(10)
H7A	$2i$	1.226245	-0.384440	0.189256	0.022
H7B	$2i$	1.155176	-0.320279	0.193753	0.022
N8	$2i$	0.9675(4)	-0.3964(3)	0.3582(3)	0.0171(10)
H8A	$2i$	0.896490	-0.397567	0.344986	0.021
H8B	$2i$	0.980684	-0.426566	0.387254	0.021
N9	$2i$	0.9867(4)	-0.3022(3)	0.2789(3)	0.0149(9)
H9A	$2i$	1.011650	-0.269258	0.255972	0.018
H9B	$2i$	0.914598	-0.309867	0.270494	0.018

weiter auf der nächsten Seite

8.3 Kristallographische Daten und Atomkoordinaten der Verbindungen aus
Abschnitt 4.3

Tabelle 8.4. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} für $[\text{U}_3(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{15}][\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{Br}_{11}\cdot 15.23(3)\text{NH}_3$ (Fortsetzung).

Atom	Position	x	y	z	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
N10	$2i$	1.3921(5)	-0.3666(3)	0.5362(3)	0.0210(11)
H10A	$2i$	1.460781	-0.370826	0.531356	0.032
H10B	$2i$	1.371202	-0.402022	0.558315	0.032
H10C	$2i$	1.386078	-0.315939	0.559521	0.032
N11	$2i$	1.3965(4)	-0.5102(3)	0.4180(3)	0.0184(10)
H11A	$2i$	1.387605	-0.544213	0.376771	0.028
H11B	$2i$	1.381158	-0.538003	0.447101	0.028
H11C	$2i$	1.464879	-0.486938	0.430176	0.028
N12	$2i$	1.1809(4)	-0.4898(3)	0.4845(3)	0.0191(10)
H12A	$2i$	1.157966	-0.457700	0.519381	0.029
H12B	$2i$	1.229483	-0.519488	0.499475	0.029
H12C	$2i$	1.124880	-0.522970	0.457380	0.029
N13	$2i$	1.4557(5)	-0.2940(4)	0.2423(3)	0.0244(12)
H13A	$2i$	1.437267	-0.340774	0.209928	0.037
H13B	$2i$	1.518068	-0.296546	0.267990	0.037
H13C	$2i$	1.463209	-0.252649	0.223604	0.037
N14	$2i$	1.4565(4)	-0.1498(4)	0.3631(3)	0.0251(12)
H14A	$2i$	1.430907	-0.108725	0.389968	0.038
H14B	$2i$	1.477757	-0.133263	0.329144	0.038
H14C	$2i$	1.512539	-0.165267	0.386521	0.038
N15	$2i$	1.2875(4)	-0.1714(3)	0.2385(3)	0.0193(10)
H15A	$2i$	1.218625	-0.175732	0.218598	0.029
H15B	$2i$	1.329041	-0.184074	0.207183	0.029
H15C	$2i$	1.308208	-0.120165	0.263556	0.029

weiter auf der nächsten Seite

Tabelle 8.4. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} für $[\text{U}_3(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{15}][\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{Br}_{11}\cdot 15.23(3)\text{NH}_3$ (Fortsetzung).

Atom	Position	x	y	z	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
N16	$2i$	1.1475(4)	-0.5391(3)	0.1799(3)	0.0177(10)
H16A	$2i$	1.176005	-0.516505	0.151136	0.027
H16B	$2i$	1.094889	-0.578633	0.157111	0.027
H16C	$2i$	1.198773	-0.560227	0.202531	0.027
N17	$2i$	0.9544(4)	-0.4563(4)	0.1453(3)	0.0214(11)
H17A	$2i$	0.889614	-0.439178	0.148433	0.032
H17B	$2i$	0.946220	-0.509813	0.125479	0.032
H17C	$2i$	0.988039	-0.429653	0.120916	0.032
N18	$2i$	0.9207(4)	-0.5477(3)	0.2441(3)	0.0179(10)
H18A	$2i$	0.930199	-0.587706	0.209125	0.027
H18B	$2i$	0.855961	-0.531010	0.235171	0.027
H18C	$2i$	0.924698	-0.566143	0.280724	0.027
N19	$2i$	1.1188(4)	-0.1258(3)	0.4963(2)	0.0161(9)
H19A	$2i$	1.180320	-0.130352	0.521957	0.024
H19B	$2i$	1.066912	-0.118222	0.521333	0.024
H19C	$2i$	1.128435	-0.083304	0.479214	0.024
N20	$2i$	0.9191(4)	-0.2647(3)	0.4784(3)	0.0208(11)
H20A	$2i$	0.854564	-0.286943	0.453906	0.031
H20B	$2i$	0.914248	-0.213907	0.502025	0.031
H20C	$2i$	0.940450	-0.294506	0.506522	0.031
N21	$2i$	0.9354(4)	-0.1491(3)	0.3855(3)	0.0203(10)
H21A	$2i$	0.974075	-0.105024	0.381475	0.030
H21B	$2i$	0.904497	-0.135470	0.421950	0.030
H21C	$2i$	0.884242	-0.168371	0.348969	0.030

weiter auf der nächsten Seite

8.3 Kristallographische Daten und Atomkoordinaten der Verbindungen aus
Abschnitt 4.3

Tabelle 8.4. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} für $[\text{U}_3(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{15}][\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{Br}_{11}\cdot 15.23(3)\text{NH}_3$ (Fortsetzung).

Atom	Position	x	y	z	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
N22	$2i$	0.7891(4)	0.2253(3)	0.2469(3)	0.0161(9)
H22A	$2i$	0.824027	0.267156	0.237098	0.019
H22B	$2i$	0.778468	0.240215	0.289480	0.019
N23	$2i$	0.7002(4)	0.0812(3)	0.2360(2)	0.0145(9)
H23A	$2i$	0.691309	0.097440	0.278880	0.017
H23B	$2i$	0.673711	0.028750	0.218608	0.017
N24	$2i$	0.7850(4)	0.1291(3)	0.1251(2)	0.0148(9)
H24A	$2i$	0.771392	0.083830	0.090988	0.018
H24B	$2i$	0.820008	0.168850	0.112815	0.018
N25	$2i$	0.6660(4)	0.3025(3)	0.1487(2)	0.0146(9)
H25A	$2i$	0.666051	0.343199	0.185354	0.018
H25B	$2i$	0.729930	0.306023	0.135458	0.018
N26	$2i$	0.4556(4)	0.2250(3)	0.1306(2)	0.0149(9)
H26A	$2i$	0.403421	0.185379	0.107283	0.018
H26B	$2i$	0.431583	0.256755	0.165185	0.018
N27	$2i$	0.5828(4)	0.1711(3)	0.0479(3)	0.0165(10)
H27A	$2i$	0.642221	0.167829	0.029285	0.020
H27B	$2i$	0.531647	0.131203	0.023728	0.020
N28	$2i$	1.0827(4)	0.1064(4)	0.2796(3)	0.0202(10)
H28A	$2i$	1.110936	0.157596	0.301280	0.030
H28B	$2i$	1.120490	0.086178	0.247526	0.030
H28C	$2i$	1.085425	0.075828	0.308735	0.030
N29	$2i$	0.9106(4)	0.1684(3)	0.3528(2)	0.0169(10)
H29A	$2i$	0.923620	0.222662	0.361920	0.025

weiter auf der nächsten Seite

Tabelle 8.4. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} für $[\text{U}_3(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{15}][\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{Br}_{11}\cdot 15.23(3)\text{NH}_3$ (Fortsetzung).

Atom	Position	x	y	z	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
H29B	$2i$	0.967159	0.148965	0.372221	0.025
H29C	$2i$	0.851846	0.155313	0.368881	0.025
N30	$2i$	0.9002(4)	-0.0063(3)	0.2865(3)	0.0192(10)
H30A	$2i$	0.836785	-0.020836	0.296843	0.029
H30B	$2i$	0.948985	0.012765	0.324173	0.029
H30C	$2i$	0.922213	-0.049605	0.260033	0.029
N31	$2i$	0.8018(4)	-0.0395(3)	0.1464(3)	0.0173(10)
H31A	$2i$	0.743908	-0.058085	0.160503	0.026
H31B	$2i$	0.852163	-0.073471	0.147903	0.026
H31C	$2i$	0.782918	-0.036411	0.104106	0.026
N32	$2i$	0.9929(4)	0.0504(4)	0.1324(3)	0.0235(11)
H32A	$2i$	1.013584	0.002554	0.136381	0.035
H32B	$2i$	1.051246	0.086004	0.137579	0.035
H32C	$2i$	0.953211	0.043598	0.091773	0.035
N33	$2i$	1.0040(4)	0.2272(3)	0.2186(3)	0.0207(11)
H33A	$2i$	0.973683	0.248387	0.186206	0.031
H33B	$2i$	1.067074	0.210868	0.209507	0.031
H33C	$2i$	1.015049	0.265046	0.258083	0.031
N34	$2i$	0.5786(4)	0.2690(3)	0.2742(3)	0.0176(10)
H34A	$2i$	0.625055	0.314439	0.285680	0.026
H34B	$2i$	0.585011	0.244982	0.307851	0.026
H34C	$2i$	0.511291	0.281614	0.266111	0.026
N35	$2i$	0.4647(4)	0.0981(3)	0.2072(3)	0.0191(10)
H35A	$2i$	0.448051	0.131720	0.243674	0.029

weiter auf der nächsten Seite

8.3 Kristallographische Daten und Atomkoordinaten der Verbindungen aus
Abschnitt 4.3

Tabelle 8.4. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} für $[\text{U}_3(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{15}][\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{Br}_{11}\cdot 15.23(3)\text{NH}_3$ (Fortsetzung).

Atom	Position	x	y	z	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
H35B	$2i$	0.485561	0.053021	0.217151	0.029
H35C	$2i$	0.406906	0.084758	0.174389	0.029
N36	$2i$	0.5541(4)	0.0230(3)	0.0936(2)	0.0157(9)
H36A	$2i$	0.484242	0.019550	0.076143	0.024
H36B	$2i$	0.563090	-0.012045	0.118897	0.024
H36C	$2i$	0.592264	0.010643	0.060346	0.024
N37	$2i$	0.5105(4)	0.4262(3)	0.1585(3)	0.0184(10)
H37A	$2i$	0.485809	0.409662	0.191515	0.028
H37B	$2i$	0.465519	0.458284	0.143485	0.028
H37C	$2i$	0.576003	0.454029	0.174269	0.028
N38	$2i$	0.3253(4)	0.3326(3)	0.0749(3)	0.0155(9)
H38A	$2i$	0.318252	0.340526	0.117925	0.023
H38B	$2i$	0.278343	0.290520	0.049410	0.023
H38C	$2i$	0.312266	0.377497	0.061741	0.023
N39	$2i$	0.3778(4)	0.2081(3)	-0.0332(3)	0.0169(10)
H39	$2i$	0.410056	0.178542	-0.064858	0.025
H39B	$2i$	0.334200	0.238744	-0.051378	0.025
H39C	$2i$	0.339080	0.174719	-0.016309	0.025
N40	$2i$	0.6068(4)	0.2707(3)	-0.0461(3)	0.0192(10)
H40A	$2i$	0.620524	0.316997	-0.057563	0.029
H40B	$2i$	0.560859	0.235469	-0.079510	0.029
H40C	$2i$	0.668310	0.249033	-0.038435	0.029
N41	$2i$	0.6759(4)	0.4129(3)	0.0643(2)	0.0163(9)
H41A	$2i$	0.682888	0.452712	0.102445	0.024

weiter auf der nächsten Seite

Tabelle 8.4. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} für $[\text{U}_3(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{15}][\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{Br}_{11}\cdot 15.23(3)\text{NH}_3$ (Fortsetzung).

Atom	Position	x	y	z	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
H41B	$2i$	0.659728	0.433569	0.029159	0.024
H41C	$2i$	0.737850	0.390984	0.062274	0.024
N42	$2i$	0.4500(4)	0.3925(3)	-0.0138(3)	0.0172(10)
H42A	$2i$	0.430715	0.437720	0.011810	0.026
H42B	$2i$	0.392729	0.365163	-0.043844	0.026
H42C	$2i$	0.501690	0.406049	-0.035327	0.026
N43	$2i$	1.2056(5)	0.1742(4)	0.1683(3)	0.0250(12)
N44	$2i$	1.3790(5)	-0.8341(4)	0.4982(4)	0.0335(14)
N45	$2i$	1.3692(5)	-0.0279(4)	0.4859(3)	0.0295(13)
N46	$2i$	1.6560(6)	-0.2691(6)	0.3512(4)	0.053(2)
N47	$2i$	0.7741(5)	-0.2063(4)	0.2458(3)	0.0247(12)
N48	$2i$	0.7091(5)	-0.0411(4)	0.3501(3)	0.0294(13)
N49	$2i$	1.2214(5)	-0.0040(4)	0.1852(3)	0.0263(12)
N50	$2i$	1.1777(5)	0.2867(4)	0.3653(3)	0.0271(12)
N51	$2i$	0.1232(5)	0.2066(4)	0.0094(3)	0.0279(12)
N52	$2i$	0.3483(7)	0.0064(4)	0.3348(3)	0.0405(17)
N53	$2i$	0.3770(5)	0.1962(4)	0.3296(3)	0.0253(12)
N54	$2i$	0.6934(5)	0.4498(4)	0.3280(4)	0.0347(15)
N55	$2i$	0.7949(5)	0.1668(4)	-0.0438(3)	0.0287(13)
N56	$2i$	0.2179(5)	0.3233(4)	-0.0860(3)	0.0302(13)
N57	$2i$	1.0671(11)	-0.3601(9)	0.0630(6)	0.092(4)
N58	$2i$	0.881(2)	-0.4305(16)	-0.0127(13)	0.027(8)

Tabelle 8.3. Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmung von $[\text{U}_3(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{15}][\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{Br}_{11}\cdot 15.23(3)\text{NH}_3$.

Formel	$\text{U}_7\text{Br}_{11}\text{N}_{57.23}\text{H}_{155.04}$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	3503.28
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{1}$ (2)
a / Å	12.847(3)
b / Å	17.363(3)
c / Å	21.244(4)
α / °	104.59(3)
β / °	98.66(3)
γ / °	94.24(3)
V / Å ³	4502.8(17)
Z	2
$\rho_{\text{calc.}}$ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.584
μ / mm^{-1}	17.470
Farbe	orange-braun
Habitus	Block
Kristallgröße / mm^3	$0.15 \times 0.12 \times 0.04$
T / K	100(2)
λ / Å	0.71073 (Mo- K_α)
Anzahl Reflexionen	24245
θ -Bereich / °	3.127 – 29.198
Bereich der Miller Indices	$-17 \leq h \leq 17$ $-23 \leq k \leq 23$ $-29 \leq l \leq 29$
Absorptionskorrektur	numerisch
$T_{\text{max}}, T_{\text{min}}$	0.6485, 0.2971
R_{int}, R_σ	0.121, 0.051
Completeness	0.993
Anzahl einzigartiger Reflexe	24245
Anzahl Parameter	714
Anzahl Restraints	0
Anzahl Constraints	0
S (alle Daten)	1.188
$R(F)(I \geq 2\sigma(I), \text{ alle Daten})$	0.040, 0.043
$wR(F^2)(I \geq 2\sigma(I), \text{ alle Daten})$	0.086, 0.088
Extinktionskoeffizient	0.00054(2)
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ / $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	2.040, -2.416

8.3.2 $[\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{I}_5 \cdot 6 \text{NH}_3$ Tabelle 8.5. Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmung von $[\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{I}_5 \cdot 6 \text{NH}_3$.

Formel	$\text{U}_4\text{I}_5\text{N}_{27}\text{H}_{70}$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	2035.45
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/c$ (14)
a / Å	11.0310(2)
b / Å	21.9579(3)
c / Å	19.6994(3)
β / °	105.5830(10)
V / Å ³	4596.15(13)
Z	4
$\rho_{\text{calc.}}$ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.942
μ / mm^{-1}	65.813
Farbe	orangebraun
Habitus	monoklin prismatisch (Bruchstück)
Kristallgröße / mm^3	$0.05 \times 0.03 \times 0.02$
T / K	100(2)
λ / Å	1.54178 (Cu- K_α)
Anzahl Reflexionen	74451
θ -Bereich / °	3.078 – 75.733
Bereich der Miller Indices	$-13 \leq h \leq 13$ $-21 \leq k \leq 27$ $-24 \leq l \leq 21$
Absorptionskorrektur	multiscan
$T_{\text{max}}, T_{\text{min}}$	0.0004, 0.0000
R_{int}, R_σ	0.043, 0.023
Completeness	0.993
Anzahl einzigartiger Reflexe	9492
Anzahl Parameter	337
Anzahl Restraints	0
Anzahl Constraints	0
S (alle Daten)	1.020
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, alle Daten)	0.045, 0.052
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, alle Daten)	0.112, 0.116
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ / $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	4.852, -1.336

Tabelle 8.6. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} für $[\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{I}_5 \cdot 6\text{NH}_3$.

Atom	Position	x	y	z	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
U1	4e	0.90668(3)	0.30141(2)	0.47159(2)	0.02574(9)
U2	4e	0.85160(3)	0.39000(2)	0.31723(2)	0.02522(9)
U3	4e	0.72259(3)	0.22915(2)	0.30099(2)	0.02521(9)
U4	4e	0.57169(3)	0.34155(2)	0.37732(2)	0.02530(9)
I1	4e	0.74935(6)	0.04011(3)	0.13553(3)	0.03075(14)
I2	4e	0.17408(6)	0.25512(3)	0.23536(4)	0.03330(14)
I3	4e	0.54138(7)	0.32759(3)	0.05741(4)	0.03579(15)
I4	4e	1.27977(7)	0.42016(3)	0.55557(4)	0.03722(16)
I5	4e	0.96735(8)	0.53214(3)	0.12360(4)	0.03959(16)
N1	4e	0.7630(8)	0.3154(4)	0.3674(4)	0.0291(17)
N2	4e	0.9093(9)	0.4123(4)	0.4455(5)	0.0329(18)
H2A	4e	0.849842	0.434039	0.459336	0.039
H2B	4e	0.986521	0.429781	0.461693	0.039
N3	4e	1.0311(9)	0.3304(4)	0.3878(5)	0.0303(17)
H3A	4e	1.100055	0.353466	0.407759	0.036
H3B	4e	1.052074	0.298209	0.364168	0.036
N4	4e	0.8864(9)	0.2058(4)	0.4091(5)	0.0324(18)
H4A	4e	0.861913	0.175408	0.433881	0.039
H4B	4e	0.959792	0.195091	0.399555	0.039
N5	4e	0.7040(8)	0.3231(4)	0.4975(5)	0.0308(18)
H5A	4e	0.676254	0.290759	0.517951	0.037
H5B	4e	0.708788	0.356573	0.525368	0.037
N6	4e	0.6509(9)	0.4304(4)	0.3262(5)	0.0310(18)

weiter auf der nächsten Seite

Tabelle 8.6. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} für $[\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{I}_5 \cdot 6\text{NH}_3$. (Fortsetzung).

Atom	Position	x	y	z	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
H6A	4e	0.599523	0.440466	0.283217	0.037
H6B	4e	0.661283	0.463381	0.355223	0.037
N7	4e	0.8188(9)	0.3020(4)	0.2358(5)	0.0304(18)
H7A	4e	0.765878	0.311287	0.193051	0.037
H7B	4e	0.892766	0.287739	0.229966	0.037
N8	4e	0.5727(9)	0.2289(4)	0.3733(5)	0.0331(19)
H8A	4e	0.603773	0.211359	0.416333	0.040
H8B	4e	0.496559	0.212607	0.350909	0.040
N9	4e	0.5404(9)	0.2983(4)	0.2590(5)	0.0330(19)
H9A	4e	0.550984	0.325864	0.226590	0.040
H9B	4e	0.465867	0.278315	0.243101	0.040
N10	4e	0.8892(9)	0.2165(4)	0.5654(5)	0.0347(19)
H10A	4e	0.815074	0.196154	0.549784	0.052
H10B	4e	0.892382	0.234543	0.607463	0.052
H10C	4e	0.954308	0.189795	0.571096	0.052
N11	4e	1.1356(9)	0.2628(4)	0.5283(5)	0.0318(18)
H11A	4e	1.154774	0.232867	0.500988	0.048
H11B	4e	1.141071	0.247858	0.572115	0.048
H11C	4e	1.190558	0.294259	0.531572	0.048
N12	4e	0.9962(9)	0.3543(4)	0.5946(5)	0.0328(18)
H12A	4e	1.069068	0.373940	0.595186	0.049
H12B	4e	1.011475	0.325592	0.629198	0.049
H12C	4e	0.938974	0.381579	0.601960	0.049
N13	4e	1.0362(9)	0.4111(4)	0.2589(5)	0.0327(18)

weiter auf der nächsten Seite

Tabelle 8.6. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} für $[\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{I}_5 \cdot 6\text{NH}_3$. (Fortsetzung).

Atom	Position	x	y	z	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
H13A	4e	1.099624	0.430947	0.290157	0.049
H13B	4e	1.007300	0.434428	0.219740	0.049
H13C	4e	1.065382	0.375067	0.246669	0.049
N14	4e	0.9037(9)	0.5074(4)	0.3200(6)	0.0349(19)
H14A	4e	0.858892	0.527295	0.345796	0.052
H14B	4e	0.882699	0.522254	0.275256	0.052
H14C	4e	0.987410	0.513070	0.339954	0.052
N15	4e	0.7403(9)	0.4345(4)	0.1888(5)	0.0316(18)
H15A	4e	0.716528	0.403141	0.157870	0.047
H15B	4e	0.795324	0.458891	0.174461	0.047
H15C	4e	0.671308	0.456480	0.190573	0.047
N16	4e	0.6769(9)	0.1140(4)	0.3114(5)	0.0323(18)
H16A	4e	0.719537	0.100322	0.354873	0.048
H16B	4e	0.702295	0.092933	0.277874	0.048
H16C	4e	0.592874	0.108380	0.305125	0.048
N17	4e	0.8936(9)	0.1646(4)	0.2595(5)	0.0324(18)
H17A	4e	0.952416	0.190120	0.250529	0.049
H17B	4e	0.855473	0.143560	0.219733	0.049
H17C	4e	0.931551	0.137997	0.294170	0.049
N18	4e	0.5921(9)	0.1853(5)	0.1775(5)	0.036(2)
H18A	4e	0.521304	0.166682	0.182582	0.054
H18B	4e	0.639914	0.157822	0.161696	0.054
H18C	4e	0.570254	0.216318	0.145988	0.054
N19	4e	0.5325(8)	0.4372(4)	0.4523(5)	0.0292(17)

weiter auf der nächsten Seite

Tabelle 8.6. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} für $[\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{I}_5 \cdot 6\text{NH}_3$. (Fortsetzung).

Atom	Position	x	y	z	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
H19A	4e	0.606888	0.456481	0.471426	0.044
H19B	4e	0.499342	0.424256	0.487425	0.044
H19C	4e	0.478025	0.463389	0.423757	0.044
N20	4e	0.3885(9)	0.3091(4)	0.4331(6)	0.036(2)
H20A	4e	0.322545	0.294415	0.398736	0.054
H20B	4e	0.363146	0.341999	0.453810	0.054
H20C	4e	0.416936	0.279643	0.466106	0.054
N21	4e	0.3665(9)	0.3937(4)	0.3023(5)	0.037(2)
H21A	4e	0.383719	0.414684	0.266161	0.055
H21B	4e	0.336921	0.419832	0.329976	0.055
H21C	4e	0.307364	0.364774	0.284665	0.055
N22	4e	1.0899(12)	0.1154(5)	0.5633(7)	0.049(3)
N23	4e	1.2135(11)	0.1785(5)	0.4167(6)	0.046(2)
N24	4e	0.7558(13)	0.0737(6)	0.4720(6)	0.051(3)
N25	4e	0.3828(12)	0.1079(6)	0.2581(8)	0.056(3)
N26	4e	0.4060(12)	0.4566(6)	0.1626(6)	0.050(3)
N27	4e	0.5915(13)	0.5403(6)	0.0856(7)	0.056(3)

8.3.3 $[\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{Cl}_5 \cdot x\text{NH}_3$

Tabelle 8.7. Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmung von $[\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{Cl}_5 \cdot x\text{NH}_3$.

Formel	$\text{U}_4\text{Cl}_5\text{N}_{25}\text{H}_{64}$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1544.13
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1$ (4)
a / Å	10.024(2)
b / Å	17.607(4)
c / Å	11.408(2)
β / °	107.15(3)
V / Å ³	1924.0(7)
Z	2
$\rho_{\text{calc.}}$ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.665
μ / mm^{-1}	17.164
Farbe	orange-rot
Habitus	Stäbchen (Bruchstück)
Kristallgröße / mm^3	$0.22 \times 0.17 \times 0.15$
T / K	100(2)
λ / Å	0.71073 (Mo- K_α)
Anzahl Reflexionen	20282
θ -Bereich / °	3.321 – 31.886
Bereich der Miller Indices	$-14 \leq h \leq 14$ $-26 \leq k \leq 24$ $-16 \leq l \leq 13$
Absorptionskorrektur	keine
R_{int}, R_σ	0.213, 0.130
Completeness	0.994
Anzahl einzigartiger Reflexe	12085
Anzahl Parameter	300
Anzahl Restraints	1
Anzahl Constraints	0
S (alle Daten)	1.092
$R(F)(I \geq 2\sigma(I)$, alle Daten)	0.100, 0.104
$wR(F^2)(I \geq 2\sigma(I)$, alle Daten)	0.258, 0.263
Extinktionskoeffizient	0.0022(5)
Flack-Parameter	0.03(3)
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ / $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	14.521, -5.466

Tabelle 8.8. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} für $[\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{Cl}_5 \cdot x\text{NH}_3$.

Atom	Position	x	y	z	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
U1	2a	0.09458(10)	0.88591(6)	0.35717(8)	0.0119(2)
U2	2a	0.34996(10)	0.85968(6)	0.20367(9)	0.0136(2)
U3	2a	0.08828(10)	0.70541(6)	0.18040(8)	0.0120(2)
U4	2a	0.34951(10)	0.72830(6)	0.46567(9)	0.0136(2)
Cl1	2a	0.7340(9)	0.6588(5)	0.3600(7)	0.0227(14)
Cl2	2a	0.2706(8)	0.4886(5)	0.4937(7)	0.0209(13)
Cl3	2a	-0.2949(9)	0.9280(5)	-0.0049(7)	0.0252(15)
Cl4	2a	0.3200(10)	1.1125(5)	0.1499(7)	0.0252(15)
Cl5	2a	0.1135(8)	0.7968(5)	-0.2268(7)	0.0217(13)
N1	2a	0.217(2)	0.7939(14)	0.299(2)	0.013(4)
N2	2a	0.123(3)	0.923(2)	0.153(3)	0.027(6)
H2A	2a	0.059460	0.902286	0.088981	0.033
H2B	2a	0.127854	0.972987	0.142642	0.033
N3	2a	0.317(3)	0.9475(16)	0.367(2)	0.017(4)
H3A	2a	0.381192	0.942137	0.439174	0.020
H3B	2a	0.307503	0.996091	0.344351	0.020
N4	2a	0.251(3)	0.8317(16)	0.544(2)	0.017(4)
H4A	2a	0.316153	0.864887	0.582778	0.021
H4B	2a	0.204353	0.816021	0.594953	0.021
N5	2a	-0.075(2)	0.7979(14)	0.226(2)	0.011(4)
H5A	2a	-0.127104	0.820521	0.158229	0.014
H5B	2a	-0.129040	0.776571	0.265656	0.014
N6	2a	0.243(3)	0.7567(17)	0.071(2)	0.019(5)

weiter auf der nächsten Seite

Tabelle 8.8. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} für $[\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{Cl}_5 \cdot x\text{NH}_3$. (Fortsetzung).

Atom	Position	x	y	z	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
H6A	$2a$	0.305576	0.722598	0.064731	0.023
H6B	$2a$	0.195293	0.773227	-0.002902	0.023
N7	$2a$	0.513(3)	0.8034(19)	0.385(3)	0.023(5)
H7A	$2a$	0.557359	0.838650	0.438368	0.027
H7B	$2a$	0.575425	0.773819	0.365673	0.027
N8	$2a$	0.118(3)	0.6676(16)	0.398(2)	0.018(5)
H8A	$2a$	0.055618	0.688826	0.429131	0.022
H8B	$2a$	0.120652	0.617503	0.408813	0.022
N9	$2a$	0.308(3)	0.6429(16)	0.283(2)	0.018(5)
H9A	$2a$	0.371485	0.647797	0.243364	0.022
H9B	$2a$	0.297460	0.594311	0.300230	0.022
N10	$2a$	-0.095(3)	0.9878(16)	0.278(3)	0.021(5)
H10A	$2a$	-0.075299	1.014705	0.219131	0.032
H10B	$2a$	-0.096975	1.018401	0.339473	0.032
H10C	$2a$	-0.177456	0.965380	0.248141	0.032
N11	$2a$	0.096(3)	0.9839(14)	0.543(2)	0.017(4)
H11A	$2a$	0.125535	0.959654	0.614446	0.025
H11B	$2a$	0.010131	1.001397	0.532677	0.025
H11C	$2a$	0.153144	1.022506	0.542335	0.025
N12	$2a$	-0.080(3)	0.8348(16)	0.483(2)	0.017(4)
H12A	$2a$	-0.112104	0.788946	0.455203	0.025
H12B	$2a$	-0.151867	0.866703	0.471618	0.025
H12C	$2a$	-0.034295	0.832006	0.562224	0.025
N13	$2a$	0.329(3)	0.9181(15)	-0.016(2)	0.017(4)

weiter auf der nächsten Seite

Tabelle 8.8. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} für $[\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{Cl}_5 \cdot x\text{NH}_3$. (Fortsetzung).

Atom	Position	x	y	z	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
H13A	2a	0.265910	0.892120	-0.073552	0.025
H13B	2a	0.411547	0.915061	-0.030894	0.025
H13C	2a	0.303186	0.966478	-0.018283	0.025
N14	2a	0.535(3)	0.9660(17)	0.216(2)	0.019(5)
H14A	2a	0.492276	1.010984	0.202180	0.028
H14B	2a	0.578025	0.957642	0.159059	0.028
H14C	2a	0.596860	0.965787	0.289720	0.028
N15	2a	0.552(3)	0.7936(18)	0.126(3)	0.028(6)
H15A	2a	0.597512	0.759699	0.180733	0.041
H15B	2a	0.611429	0.828955	0.116014	0.041
H15C	2a	0.513480	0.770499	0.054208	0.041
N16	2a	-0.086(3)	0.7551(15)	-0.036(2)	0.017(4)
H16A	2a	-0.172525	0.757921	-0.030695	0.025
H16B	2a	-0.083722	0.722737	-0.095562	0.025
H16C	2a	-0.058607	0.800764	-0.053231	0.025
N17	2a	-0.107(3)	0.6040(16)	0.153(2)	0.020(5)
H17A	2a	-0.074941	0.565144	0.203078	0.030
H17B	2a	-0.133051	0.587574	0.075549	0.030
H17C	2a	-0.180082	0.624547	0.170200	0.030
N18	2a	0.092(3)	0.6042(17)	0.007(3)	0.021(5)
H18A	2a	0.134646	0.624103	-0.043945	0.031
H18B	2a	0.004369	0.592027	-0.035098	0.031
H18C	2a	0.136855	0.562632	0.041629	0.031
N19	2a	0.314(4)	0.6649(15)	0.672(3)	0.025(6)

weiter auf der nächsten Seite

Tabelle 8.8. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} für $[\text{U}_4(\mu\text{-NH}_2)_8(\mu_4\text{-N})(\text{NH}_3)_{12}]\text{Cl}_5 \cdot x\text{NH}_3$. (Fortsetzung).

Atom	Position	x	y	z	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
H19A	$2a$	0.291736	0.700877	0.717221	0.037
H19B	$2a$	0.393589	0.642680	0.714464	0.037
H19C	$2a$	0.246625	0.630450	0.650937	0.037
N20	$2a$	0.567(4)	0.7747(19)	0.662(3)	0.032(8)
H20A	$2a$	0.645380	0.774341	0.640676	0.048
H20B	$2a$	0.574686	0.743290	0.724388	0.048
H20C	$2a$	0.549989	0.821537	0.683114	0.048
N21	$2a$	0.531(3)	0.6183(18)	0.536(3)	0.023(5)
H21A	$2a$	0.494799	0.575321	0.499668	0.034
H21B	$2a$	0.552354	0.612743	0.617334	0.034
H21C	$2a$	0.608127	0.629576	0.516192	0.034
N22	$2a$	0.504(6)	0.957(3)	0.693(4)	0.049(13)
N23	$2a$	-0.079(4)	0.635(2)	-0.321(3)	0.027(6)
N24	$2a$	-0.079(4)	0.957(2)	-0.193(3)	0.034(8)
N25	$2a$	0.472(4)	0.612(2)	0.057(3)	0.030(7)

8.3.4 $[\text{U}_6(\mu\text{-NH}_2)_{12}(\mu_4\text{-N})_2(\text{NH}_3)_{18}]\text{I}_6 \cdot x\text{NH}_3$ Tabelle 8.9. Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmung von $[\text{U}_6(\mu\text{-NH}_2)_{12}(\mu_4\text{-N})_2(\text{NH}_3)_{18}]\text{I}_6 \cdot x\text{NH}_3$.

Formel	$\text{U}_6\text{I}_6\text{N}_{(32+x)}\text{H}_{(78+3x)}$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	unbekannt
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{1}$ (2)
a / Å	13.163(3)
b / Å	13.375(3)
c / Å	20.465(4)
α / °	89.89(3)
β / °	80.00(3)
γ / °	83.89(3)
V / Å ³	3527.6(13)
Z	2
$\rho_{\text{calc.}}$ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	nicht definiert
μ / mm^{-1}	nicht definiert
Farbe	rot
Habitus	Splitter
Kristallgröße / mm^3	ca. $0.03 \times 0.03 \times 0.05$
T / K	100(2)
λ / Å	0.71073 (Mo- K_α)
Anzahl Reflexionen	8502
θ -Bereich / °	1.531 – 26.951
Bereich der Miller Indices	$-16 \leq h \leq 12$ $-16 \leq k \leq 15$ $-25 \leq l \leq 12$
Absorptionskorrektur	keine
R_{int}, R_σ	0.44, 0.11
Completeness	0.504
Anzahl einzigartiger Reflexe	7722
Anzahl Parameter	109
Anzahl Restraints	0
Anzahl Constraints	0
S (alle Daten)	1.18
$R(F)(I \geq 2\sigma(I)$, alle Daten)	0.225, 0.433
$wR(F^2)(I \geq 2\sigma(I)$, alle Daten)	0.521, 0.591
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ / $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	2.79, -2.03

Tabelle 8.10. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} für $[\text{U}_6(\mu\text{-NH}_2)_{12}(\mu_4\text{-N})_2(\text{NH}_3)_{18}]\text{I}_6 \cdot x\text{NH}_3$.

Atom	Position	x	y	z	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
U1	2i	0.1865(5)	-0.0691(4)	0.5760(3)	0.059(2)
U2	2i	0.0752(5)	-0.0560(4)	0.4226(3)	0.059(2)
U3	2i	0.1426(5)	0.1782(4)	0.4889(3)	0.064(2)
U4	2i	0.8200(5)	0.6840(5)	1.0193(4)	0.070(2)
U5	2i	1.0618(4)	0.5587(5)	0.9241(4)	0.073(2)
U6	2i	0.8185(5)	0.4418(5)	0.9259(3)	0.070(2)
I1	2i	0.4648(10)	-0.0395(9)	0.3635(9)	0.094(6)
I2	2i	0.2121(10)	-0.4310(8)	0.4990(7)	0.082(5)
I3	2i	-0.0806(10)	-0.2342(8)	0.2522(7)	0.079(4)
I4	2i	0.9178(11)	0.7406(8)	0.7435(7)	0.087(5)
I5	2i	0.886(2)	1.0618(17)	0.9888(13)	0.146(10)
I6	2i	1.4551(10)	0.5409(15)	0.8425(11)	0.159(11)

8.3.5 Rb₂[U(NH₂)₆]Tabelle 8.11. Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmung von Rb₂[U(NH₂)₆].

Formel	Rb ₂ U ₁ N ₆ H ₁₂
Molmasse / g · mol ⁻¹	505.100
Raumgruppe (Nr.)	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (225)
<i>a</i> / Å	9.795(2)
<i>V</i> / Å ³	939.7(3)
<i>Z</i>	2
$\rho_{calc.}$ / g · cm ⁻³	3.48
μ / mm ⁻¹	64.57
Farbe des Pulvers	schwarzbraun
<i>T</i> / K	293
λ / Å	1.54060 (Cu- <i>K</i> _{α1})
$2\theta_{min}, 2\theta_{max}, 2\theta_{step}$ / °	5.155, 90.085, 0.015
Anzahl der Messpunkte	5663
Anzahl Parameter	109
Anzahl Restraints	0
Anzahl Constraints	0
Profilfunktion	Pseudo-Voigt
Untergrundkorrektur	manuell
Absorptionskorrektur	keine
<i>S</i>	4.13
<i>R_p, R_{wp}</i>	20.92, 18.38
<i>R_B(I)</i>	10.32
<i>R(F)(I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>), alle Daten)	0.225, 0.433
<i>wR(F</i> ²)(<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>), alle Daten)	0.521, 0.591
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ / e · Å ⁻³	2.79, -2.03