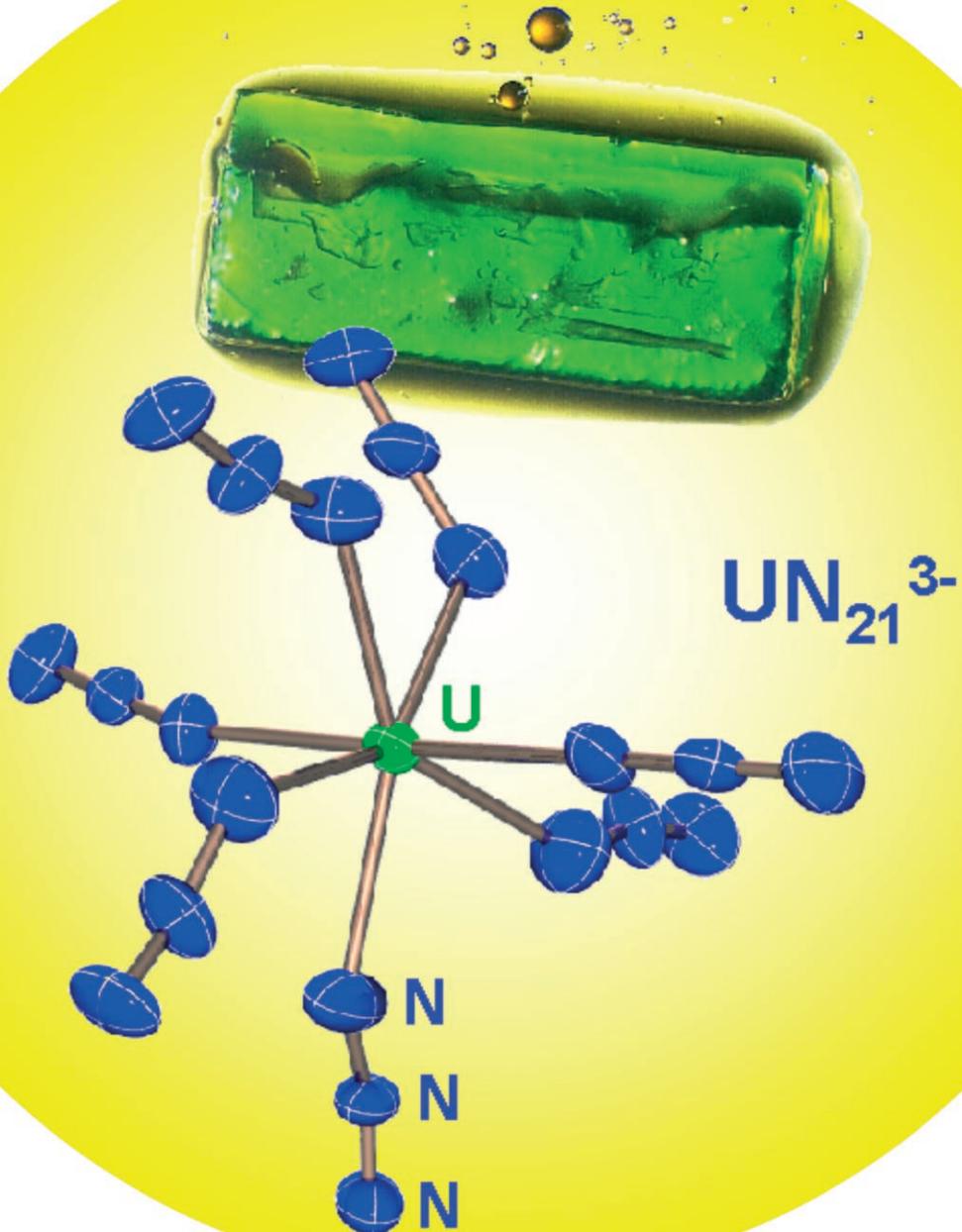


## Zuschriften



Das  $\text{UN}_{21}^{3-}$ -Ion wurde in Form des Salzes  $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{U}(\text{N}_3)_7]$  isoliert. Es liefert nicht nur das erste Beispiel für ein homoleptisches Azid eines Actinoids, sondern es ist auch das erste strukturanalytisch charakterisierte Heptaazid. Weitere Einzelheiten zu dieser faszinierenden Struktur erfahren Sie in der Zuschrift von M.-J. Crawford und Mitarbeitern auf den folgenden Seiten.

## Azidkomplexe

DOI: 10.1002/ange.200502484

**UN<sub>21</sub><sup>3-</sup> – ein strukturell charakterisiertes binäres Actinoid-Heptaazid-Anion\*\***

Margaret-Jane Crawford,\* Arkady Ellern und Peter Mayer

Obwohl die Chemie des Urans intensiv untersucht worden ist, sind viele kleine und konzeptionell einfache Uran-Verbindungen noch immer nicht zweifelsfrei charakterisiert worden. Die Synthese solcher Uran-Verbindungen ist besonders interessant, da Uran das schwerste Element ist, das im Labor in kleinen Mengen ohne spezielle Apparaturen gehandhabt werden kann. Fortschritte in der angewandten theoretischen Chemie haben das Studium kleiner Uran-haltiger Moleküle ermöglicht, wodurch ein großes Gebiet der Actinoiden-Chemie erst erschlossen wurde.<sup>[1]</sup> Als wir jüngst über das erste strukturell charakterisierte Isocyanat eines Actinoids berichteten,<sup>[2]</sup> wurden wir darauf aufmerksam, dass kein homoleptisches Azid von Uran oder irgendeinem Actinoid bekannt ist. Pykkö et al. haben kürzlich in einer theoretischen Arbeit für das binäre Molekül Th(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub> lineare Azid-Einheiten postuliert.<sup>[3]</sup> Unseres Wissens wurde diese Vorhersage noch nicht durch die Synthese eines homoleptischen Thorium-Azids bestätigt.

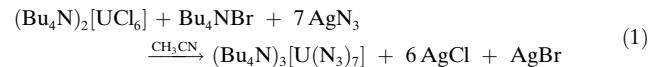
Einige wenige Uran-Azid-Verbindungen sind allerdings beschrieben worden, namentlich polymere Uran(iv)-Azid-Anionen<sup>[4]</sup> und das Anion [UO<sub>2</sub>{(CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>CH}<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]<sup>2-</sup><sup>[5]</sup> sowie die Uran(iv)-Verbindung [{(ArO)<sub>3</sub>tacn}U(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] ((ArOH)<sub>3</sub>tacn = 1,4,7-Tris(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzyl)-1,4,7-triazacyclononan).<sup>[6]</sup> Auch das Anion [UO<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> wurde intensiv untersucht und zweifelsfrei von Beck und Mitarbeitern charakterisiert.<sup>[7]</sup> Darüber hinaus haben wir kürzlich über die Kristallstrukturen von Salzen des [UO<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Anions be-

richtet.<sup>[8]</sup> Dass bisher jedoch kein binäres Uran-Stickstoff-System isoliert werden konnte, ist insofern überraschend, als die Synthese binärer Azide zurzeit eine Renaissance erlebt.<sup>[9]</sup> Zusätzlich zur strukturellen Charakterisierung von IN<sub>3</sub> im festen Zustand<sup>[10]</sup> sind zahlreiche Hauptgruppen- und Übergangsmetall-Azid-Spezies synthetisiert worden.<sup>[11]</sup> Die Kombination mit großen Kationen führte zur Isolierung der Salze vieler binärer Azid-Anionen. Diese Salze waren häufig weniger explosiv als die analogen neutralen binären Azide, und einige konnten im festen Zustand strukturell charakterisiert werden. Beispiele sind Verbindungen der Anionen As(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2-</sup>,<sup>[11a,b]</sup> Sn(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2-</sup>,<sup>[11c,d]</sup> Au(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2-</sup>,<sup>[11e,f]</sup> Si(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2-</sup>,<sup>[11g]</sup> Pd(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2-</sup>,<sup>[11h]</sup> Pt(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2-</sup>,<sup>[11i]</sup> B(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2-</sup>,<sup>[11j,k]</sup> Ge(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2-</sup>,<sup>[11l]</sup> Pt(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2-</sup>,<sup>[11i,m,n]</sup> Te(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2-</sup>,<sup>[11o]</sup> Te(N<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>2-</sup>,<sup>[11p]</sup> I(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>,<sup>[11q,r]</sup> Sb(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2-</sup>,<sup>[11s]</sup> und Ti(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2-</sup>.<sup>[11t]</sup> Eine detaillierte Diskussion der Chemie kovalenter Azid-Verbindungen geben die Übersichten von Dehnicke<sup>[12]</sup> und Klapötke et al.<sup>[9]</sup>

Da Salze binärer Azid-Anionen mit großen Kationen thermisch oft stabil und wenig explosiv sind, folgten wir diesem Weg bei der Synthese binärer Uran-Azid-Anionen. Darüber hinaus ließen die leichte Zugänglichkeit der Salze (R<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[UX<sub>6</sub>] (R = Alkyl; X = Cl, Br),<sup>[13]</sup> sowie frühere Berichte zur Synthese und strukturellen Charakterisierung von Salzen des Octaisothiocyanatouranat-Anions U(NCS)<sub>8</sub><sup>4-</sup>,<sup>[14]</sup> die Synthese von Uran(iv)-Aziden als besonders erfolgversprechend erscheinen. Hier berichten wir über die Synthese und vollständige Charakterisierung eines binären Heptaazidouranat(iv)-Anions in der Verbindung (Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[U(N<sub>3</sub>)<sub>7</sub>]<sup>2-</sup> einschließlich einer Kristallstrukturanalyse.

Die Umsetzung der Uran(iv)-Verbindung (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[UCl<sub>6</sub>] mit zwei Äquivalenten Bu<sub>4</sub>NBr und acht Äquivalenten AgN<sub>3</sub> bei Raumtemperatur führte zu einer spontanen Farbänderung von Blassgrün zu Smaragdgrün. Nach ca. 12 Stunden Röhren und Abtrennung unlöslicher Verbindungen wurde eine extrem luftempfindliche smaragdgrüne Lösung erhalten.

Beim Kühlen einer Lösung des Rohprodukts in CH<sub>3</sub>CN/CFCl<sub>3</sub> bildeten sich große tiefgrüne Kristalle. Durch Röntgenbeugung am Einkristall wurde gezeigt, dass nicht das durch die gewählten Mengen angestrebte Octaazidouranat-Anion, in Form des Salzes (Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>[U(N<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>, sondern das Heptaazid (Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[U(N<sub>3</sub>)<sub>7</sub>]<sup>2-</sup> (1a) auskristallisiert war [Gl. (1)]. Zwar ist unseres Wissens bisher für kein Element ein Octaazid bekannt, die Isolierung eines Heptaazids war dennoch überraschend, da wir in Analogie zu einer früher beschriebenen Synthese des U(NCS)<sub>8</sub><sup>4-</sup>-Anions<sup>[14]</sup> bereits das Octaiselenocyanatouranat-Anion in Form des Salzes (Pr<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>[U(NCSe)<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>2CFCl<sub>3</sub> erhalten hatten.<sup>[8b]</sup>



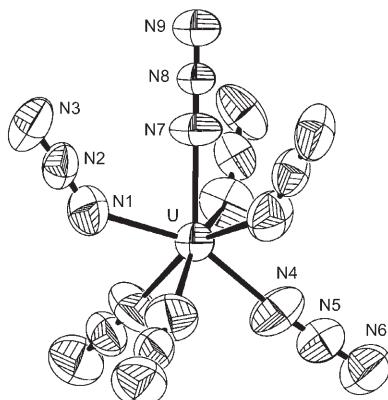
Die Verbindung **1a** kristallisiert in der kubischen Raumgruppe *Pa*<sub>3</sub> mit dem Uran-Atom und einer der drei kristallographisch unabhängigen Azid-Gruppen auf der *C*<sub>3</sub>-Symmetriechse, woraus sich eine einfach überdachte oktaedrische Anordnung (1:3:3) der Azid-Gruppen um das Uran-Atom ergibt. Die N<sub>3</sub>-Atome von sechs Azid-Liganden besetzen die Ecken eines trigonalen Antiprismas, wobei die siebte Azid-Gruppe entlang der *C*<sub>3</sub>-Achse ausgerichtet ist.

[\*] Dr. M.-J. Crawford, Dr. P. Mayer  
Department Chemie und Biochemie  
Ludwig-Maximilians-Universität  
Butenandstraße 5–13 (Haus D), 81377 München (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-2180-77492  
E-mail: mjc@cup.uni-muenchen.de

Dr. A. Ellern  
Department of Chemistry  
Iowa State University  
1711 Gilman Hall, Ames, IA 50011 (USA)

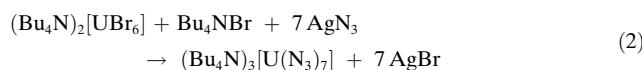
[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (CR 138/1-1, CR 138/1-2) und die Ludwig-Maximilians-Universität finanziell gefördert. Zusätzlich ist der Ludwig-Maximilians-Universität München für ein Habilitationsstipendium im Rahmen des „Hochschul- und Wissenschaftsprogramms (HWP)“ innerhalb des „Programms zur Förderung der Chancengleichheit für Frauen in Forschung und Lehre“ gedankt. Wir danken Prof. Dr. T. M. Klapötke für seine großzügige Unterstützung dieser Arbeit und anregende Diskussionen. Prof. Dr. A. Türler und Dr. R. Henkelmann (TU München) danken wir für ihre Beratung während dieser Arbeit. Prof. Dr. P. Klüfers danken wir für die großzügige Zuteilung von Diffraktometer-Messzeit.

Die U-N-Bindungslängen in **1a** reichen von 2.32(2) bis 2.40(2) Å, und der kürzeste Anion-Anion-Abstand, zwischen N6 und N3<sup>i</sup> ( $i = y, \frac{1}{2}-z, -\frac{1}{2}+x$ ), ist mit 6.72(3) Å sehr groß (Abbildung 1). Trotz zahlreicher Umkristallisationsversuche

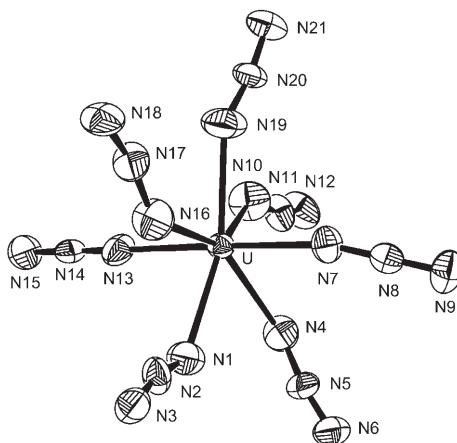


**Abbildung 1.** Struktur des Anions  $U(N_3)_7^{3-}$  von **1a**, bestimmt durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse an einem Kristall aus  $CH_3CN/CFCl_3$ -Lösung; thermische Ellipsoide mit 25 % Wahrscheinlichkeit.

wurden nach der beschriebenen Methode keine Kristalle für eine bessere Strukturbestimmung erhalten. Daher tauschten wir das Lösungsmittel  $CH_3CN$  gegen  $CH_3CH_2CN$ , in dem  $(Bu_4N)_3[U(N_3)_7]$  deutlich schlechter löslich ist. Die Umsetzung von  $(Bu_4N)_2[UBr_6]$  in  $CH_3CH_2CN$  verlief analog zur Reaktion von  $(Bu_4N)_2[UCl_6]$  in  $CH_3CN$ . Wiederum wurde mit acht Äquivalenten  $AgN_3$  lediglich das Heptaazid erhalten [Gl. (2)].



Nach Abtrennung der unlöslichen Verbindungen und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein klebriger grüner Feststoff erhalten (**1b**), der durch IR-Spektroskopie und, nach Umkristallisation aus  $CH_3CH_2CN$ , durch Röntgenbeugung am Einkristall charakterisiert wurde (Abbildung 2). Die Strukturanalyse des  $U(N_3)_7^{3-}$ -Anions in **1b** zeigt klar eine verzerrt pentagonal-bipyramidal 1:5:1-Anordnung der sieben Azid-Liganden um das Uran(IV)-Atom. Die  $U-N_\alpha$ -Bindungen von 2.323(6)–2.431(7) Å sind deutlich kürzer als die  $U-N$ -Bindungen im verwandten  $U(NCS)_8^{4-}$ -Anion ( $d(U-N) = 2.441(7)$ – $2.446(5)$  Å) der Verbindung  $Cs_4[U(NCS)_8]$ <sup>[14b]</sup> und entsprechen denen in  $(Et_4N)_4[U(NCS)_8]$  ( $d(U-N) = 2.379$  Å).<sup>[14a]</sup> Ebenso wie die  $Te-N$ -Bindungslängen im Anion  $Te(N_3)_6^{2-}$ <sup>[11a]</sup> variieren die  $U-N$ -Bindungslängen in  $U(N_3)_7^{3-}$  deutlich: Es können fünf größere äquatoriale  $U-N$ -Abstände ( $d(U-N) = 2.374(8)$ – $2.431(7)$  Å) und zwei kleinere axiale  $U-N$ -Abstände ( $d(U-N) = 2.329(6)$  und 2.323(6) Å) unterschieden werden. Die Beobachtung kürzerer axialer Bindungen ist in guter Übereinstimmung mit dem VSEPR-Modell, demzufolge die axialen Positionen in einer pentagonalen Bipyramide sterisch deutlich weniger beansprucht sind als die äquatoriale Positionen. Die  $N_\alpha-N_\beta$ -

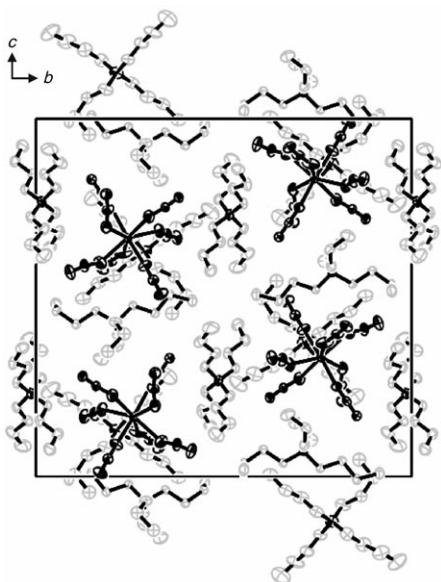


**Abbildung 2.** Struktur des Anions  $U(N_3)_7^{3-}$  in **1b**, bestimmt durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse an einem Kristall aus  $CH_3CH_2CN$ -Lösung; thermische Ellipsoide mit 25 % Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: U-N1 2.431(7), U-N4 2.429(7), U-N7 2.329(6), U-N10 2.391(8), U-N13 2.323(6), U-N16 2.385(7), U-N19 2.374(8), N1-N2 1.223(8), N2-N3 1.081(7), N4-N5 1.239(9), N5-N6 1.085(8), N7-N8 1.172(7), N8-N9 1.150(7), N10-N11 1.174(9), N11-N12 1.055(8), N13-N14 1.162(8), N14-N15 1.133(8), N16-N17 1.246(9), N17-N18 1.093(8), N19-N20 1.20(1), N20-N21 1.093(7); U-N1-N2 130.5(5), N1-N2-N3 166.2(8), U-N4-N5 121.5(5), N4-N5-N6 168.1(8), U-N7-N8 162.0(5), N7-N8-N9 179.5(7), U-N10-N11 141.9(7), N10-N11-N12 164(1), U-N13-N14 178.6(7), N13-N14-N15 178.9(9) U-N16-N17 135.8(6), N16-N17-N18 165.0(9), U-N19-N20 140.2(8), N19-N20-N21 165.4(9), N4-U-N19 139.1(3), N7-U-N10 104.2(3), N7-U-N13 176.5(2), N7-U-N16 90.6(2), N4-U-N10 74.1(3), N10-U-N19 73.1(3), N16-U-N19 74.0(3), N1-U-N16 72.5(3), N1-U-N4 72.4(2).

Bindungen in  $U(N_3)_7^{3-}$  ( $d(N_\alpha-N_\beta) = 1.162(8)$ – $1.246(9)$  Å) sind sämtlich länger als die  $N_\beta-N_\gamma$ -Bindungen ( $d(N_\beta-N_\gamma) = 1.081(7)$ – $1.150(7)$  Å), was in guter Übereinstimmung mit verschiedenen binären Azid-Anionen ist, z. B. mit  $Ti(N_3)_6^{2-}$ .<sup>[11t]</sup> Die  $N_\alpha-N_\beta-N_\gamma$ -Winkel der fünf äquatorialen Azid-Gruppen weichen mit 164(1)– $168.1(8)$ ° deutlich stärker von der Linearität ab als die Winkel in den beiden axialen  $N_3^-$ -Gruppen, die mit 179.5(7) und 178.9(9)° nahezu linear sind.

Die  $N_\alpha-U-N_\alpha$ -Winkel zwischen den  $N_\alpha$ -Atomen benachbarter Azid-Gruppen liegen zwischen 72.4(2) und 74.1(3)°. Während sechs der  $U-N_\alpha-N_\beta$ -Einheiten deutlich gewinkelt sind ( $\chi(U-N_\alpha-N_\beta) = 121.5(5)$ – $162.0(5)$ °), ist eine der beiden axialen Azidgruppen mit einem  $U-N_\alpha-N_\beta$ -Winkel von 178.6(7)° nahezu linear an das Uran-Atom koordiniert. Das Stickstoffatom N10 ragt am stärksten ( $-0.457(9)$  Å) aus der Ausgleichsebene für die äquatorialen Atome N1, N4, N10, N16 und N19 heraus. Zu dieser Ebene bilden die axialen Bindungen U-N7 und U-N13 Winkel von 86.8(2)° bzw. 88.4(3)°. Das Packungsdiagramm von Verbindung **1b** zeigt, dass die  $U(N_3)_7^{3-}$ -Anionen von allen Seiten von Tetrabutylammonium-Kationen umgeben sind. Der kürzeste Anion-Anion-Abstand (zwischen N6 und N15<sup>i</sup> (mit  $i = x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ )) ist daher mit 5.34(1) Å sehr groß (Abbildung 3).

Wegen der großen Luftempfindlichkeit von  $(Bu_4N)_3[U(N_3)_7]$  haben wir seine Reibe- und Schlagempfindlichkeit nicht bestimmt. Der Kontakt der Reaktionsmischung mit Luft führte zu einer sofortigen Farbänderung der Lösung von



**Abbildung 3.** Ansicht der Elementarzelle von **1b** (Kristall aus  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ -Lösung) entlang der  $a$ -Achse; thermische Ellipsoide mit 25% Wahrscheinlichkeit. H-Atome sind der Übersicht halber weggelassen.

Grün nach Gelb (Bildung von Uranyl-Spezies mit Uran(vi)) und schließlich nach Braun. Erwähnenswert ist, dass im Uran(vi)-Anion  $[\text{UO}_2(\text{NCS})_5]^{3-}$  fünf  $\text{SCN}^-$ -Liganden in der Äquatorialebene gebunden sind,<sup>[15]</sup> während in Salzen des verwandten Uran(vi)-Anions  $[\text{UO}_2(\text{N}_3)_4]^{2-}$  lediglich vier Azid-Liganden in der Ebene senkrecht zur Uranyl-Achse liegen.<sup>[7,8]</sup> Im homoleptischen Uran(iv)-Anion  $\text{U}(\text{NCS})_8^{4-}$  liegt achtfache Koordination vor, mit Azid-Ionen wird hingegen das siebenfach koordinierte  $\text{U}(\text{N}_3)_7^{3-}$  gebildet. Erwähnenswert ist auch, dass über die Synthese und IR-spektroskopische Charakterisierung des Uran(vi)-Azids  $[\text{UCl}_4(\text{N}_3)_2]$  berichtet wurde,<sup>[16]</sup> obwohl die Umsetzung von  $\text{UF}_6$  mit  $\text{CsN}_3$  zu  $\text{CsUF}_6$  und  $\text{N}_2$  führte.<sup>[17]</sup> Allerdings wurde kürzlich der Uran(vi)-Hexakisamido-Komplex  $[\text{U}(\text{dbab})_6]$  ( $\text{Hdbab} = 2,3:5,6\text{-Dibenzo-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien}$ ) beschrieben, in dem das Uran(vi)-Zentrum durch sechs Amid-Stickstoffatome koordiniert ist.<sup>[18]</sup>

Bei dem Anion  $\text{U}(\text{N}_3)_7^{3-}$  handelt es sich um das erste strukturell charakterisierte kovalente Heptaazid. Christe et al. hatten bereits zuvor kovalente Heptaazide synthetisiert und isoliert. In diesen hoch explosiven Salzen der Anionen  $\text{Mo}(\text{N}_3)_7^-$  und  $\text{W}(\text{N}_3)_7^-$  lagen die Zentralatome in der Oxidationsstufe + VI vor.<sup>[19]</sup> Im Gegensatz zu  $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Mo}(\text{N}_3)_7]$  und  $\text{Ph}_4\text{P}[\text{W}(\text{N}_3)_7]$ , die lediglich durch Tieftemperatur-Raman-Spektroskopie charakterisiert werden konnten und beim Erwärmen auf Raumtemperatur explodierten, ist  $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{U}(\text{N}_3)_7]$  in  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ -Lösung und als Feststoff bei Raumtemperatur einige Zeit stabil. Für das  $\text{W}(\text{N}_3)_7^-$ -Anion wurden zwei stabile Minima mit 1:5:1- und 1:4:2-Strukturen berechnet, wobei die 1:5:1-Struktur um 3.3  $\text{kcal mol}^{-1}$  stabiler sein sollte.<sup>[19]</sup> Dieser theoretische Befund stimmt sehr gut mit unseren experimentellen Beobachtungen für das  $\text{U}(\text{N}_3)_7^{3-}$ -Anion von **1b** überein, das im Kristall mit 1:5:1-Struktur vorliegt. Es muss allerdings angemerkt werden, dass die be-

rechnete Energiedifferenz zwischen der pentagonal-bipyramidalen und der einfach überdachten trigonal-prismatischen Struktur für  $\text{W}(\text{N}_3)_7^-$  sehr gering ist.<sup>[19]</sup>

Die Synthese und strukturelle Charakterisierung des homoleptischen Anions  $\text{U}(\text{N}_3)_7^{3-}$  wirft nun die Frage auf, ob weitere Uran-Azide isoliert und charakterisiert werden können, die Uran in einer anderen Oxidationsstufe als + IV enthalten. Darüber hinaus ist die Synthese der neutralen homoleptischen Azide  $\text{U}(\text{N}_3)_4$  und  $\text{U}(\text{N}_3)_6$  oder verwandter Spezies des Typs  $[\text{U}(\text{N}_3)_4\text{L}_x]$  ( $\text{L} = \text{neutraler Ligand}$ ) eine interessante Aufgabe.

## Experimentelles

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{UBr}_6]$ ,  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{UCl}_6]$  und  $\text{AgN}_3$  wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.<sup>[13,20]</sup>  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  (Fluka) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.  $\text{CH}_3\text{CN}$  und  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$  wurden über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet und vor Gebrauch doppelt destilliert. Das IR-Spektrum des Reaktionsprodukts wurde zwischen KBr-Platten aufgenommen. Die Proben für die IR-Spektroskopie wurden in einer Glove-Box unter Stickstoffatmosphäre vorbereitet und an einem Perkin-Elmer-FT-IR-Spectrum-One-Spektrometer vermessen. Standardschutzgastechniken wurden für alle Syntheseschritte verwendet.

**Achtung! Alle kovalenten Azide sollten mit extremer Vorsicht gehandhabt werden, da sie auf Schlag oder Reibung explodieren können. Auf keinen Fall sollten  $\text{AgN}_3$  oder  $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{U}(\text{N}_3)_7]$  in größeren Mengen gehandhabt werden. Darüber hinaus sollten alle Arbeiten nur von erfahrenem Personal mit entsprechender Schutzausrüstung vorgenommen werden (Kevlar-Handschuhe, Ledermantel, Gesichtsvollschatz, Erdung, Ohrenschutz, Teflon-Spatel). Auch bei Beachtung dieser Schutzmaßnahmen können heftige Explosionen auftreten. Nichtbeachtung der Sicherheitsvorschriften kann selbst bei Verwendung kleiner Mengen zu schweren Verletzungen führen.**

**1b:**  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{UBr}_6]$  (0.601 g, 0.5 mmol),  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  (0.322 g, 1.0 mmol) und  $\text{AgN}_3$  (0.60 g, 4.0 mmol) wurden im Stickstoffgegenstrom in einen 25-mL-Schlenk-Kolben gegeben. Bei der Zugabe von 10 mL wasserfreiem  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$  bildete sich eine klare smaragdgrüne Lösung. Das Reaktionsgefäß wurde mit Aluminiumfolie umwickelt und bei Raumtemperatur 5 Stunden gerührt. Anschließend wurde die Lösung von unlöslichen Verbindungen abgetrennt, im Vakuum konzentriert und dann gekühlt. Die hierbei in mäßiger Ausbeute erhaltenen smaragdgrünen Kristalle waren bei 4°C unter Lichtausschluss und unter Argonatmosphäre einige Stunden beständig, erwiesen sich aber als extrem lufempfindlich. IR (KBr-Platten, Auflösung 4  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3378$  (w), 2961 (m), 2934 (m), 2874 (m), 2112 (m), 2055 (s), 2013 (m), 1983 (w), 1555 (w, br), 1471 (m, br), 1344 (m), 1333 (w), 1281 (w), 1262 (w), 1155 (m), 1066 (w), 1026 (w), 898 (w), 880 (w), 795 (w), 732 (w), 611  $\text{cm}^{-1}$  (w).

Kristalldaten für  $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{U}(\text{N}_3)_7]$ , kristallisiert aus  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$  (**1b**):  $\text{C}_{48}\text{H}_{108}\text{N}_{24}\text{U}$ ,  $M_r = 1259.56$ , gelbgrüner Block,  $0.20 \times 0.31 \times 0.42$  mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 11.9064(1)$ ,  $b = 24.1556(2)$ ,  $c = 23.5762(2)$  Å,  $\beta = 101.7397(6)$ °,  $V = 6638.8(1)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.260$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 2.494$  mm $^{-1}$ ,  $F(000) = 2624$ , Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 200$  K,  $\theta = 4.0\text{--}27.5$ °,  $-15 \leq h \leq 15$ ,  $-30 \leq k \leq 31$ ,  $-30 \leq l \leq 28$ , 75 322 gesammelte Reflexe, 15 150 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int.}} = 0.058$ ), 10 479 beobachtete Reflexe; Strukturlösung: Sir 97.<sup>[21]</sup> Direkte Methoden,  $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0535$ ,  $wR_2$  (alle Daten) = 0.1342, Goof = 1.048.

**1a:** Bei einer alternativen Synthese wurde  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{UCl}_6]$  anstelle von  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{UBr}_6]$  in Acetonitril anstelle von  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$  umgesetzt. Nach Einengen der  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ -Lösung im Vakuum, um eine gesättigte Lösung zu bilden, wurde  $\text{CFCl}_3$  (20 mL) im Argongegenstrom zugegeben und auf  $-28^\circ\text{C}$  gekühlt. Dabei bildeten sich in niedriger Ausbeute smaragdgrüne Kristalle, die bei 4°C unter Argonatmo-

sphäre und Lichtausschluss einige Wochen stabil, jedoch ebenfalls extrem lufempfindlich waren.

Kristalldaten für  $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{U}(\text{N}_3)_7]$ , kristallisiert aus  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CFCl}_3$  (**1a**):  $\text{C}_{48}\text{H}_{108}\text{N}_{24}\text{U}$ ,  $M_r = 1259.56$ , grüner Block,  $0.22 \times 0.24 \times 0.26$  mm, kubisch, Raumgruppe  $\text{Pa}\bar{3}$ ,  $a = 23.8368(3)$  Å,  $V = 13543.9(3)$  Å $^3$ ,  $Z = 8$ ,  $T = 200$  K,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.235$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 2.445$  mm $^{-1}$ ,  $F(000) = 5248$ , Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 200$  K,  $\theta = 3.2\text{--}21.0^\circ$ ,  $-23 \leq h \leq 24$ ,  $-24 \leq k \leq 24$ ,  $-23 \leq l \leq 22$ , 61063 gesammelte Reflexe, 2409 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int.}} = 0.079$ ), 1599 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ); Strukturlösung: Sir 97,<sup>[21]</sup> Direkte Methoden,  $R1(I > 2\sigma(I)) = 0.0718$ ,  $wR2$  (alle Daten) = 0.2142, Goof = 1.054.

CCDC-278412 und -278413 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

Eingegangen am 16. Juli 2005,  
veränderte Fassung am 19. Oktober 2005  
Online veröffentlicht am 25. November 2005

**Stichwörter:** Azide · Pseudohalogenide · Strukturbestimmung · Uran

- [1] a) N. Kaltsoyannis, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 9; b) G. Schreckenbach, P. J. Hay, R. L. Martin, *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 70; c) M. Straka, M. Patzschke, P. Pyykkö, *Theor. Chem. Acc.* **2003**, *109*, 332.
- [2] M.-J. Crawford, P. Mayer, H. Nöth, M. Suter, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6860.
- [3] L. Gagliardi, P. Pyykkö, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3074.
- [4] P. Charpin, M. Lance, M. Nierlich, D. Vigner, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, *42*, 1691.
- [5] L. Prasad, E. J. Gabe, B. Glavincevski, S. Brownstein, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, *39*, 181.
- [6] I. Castro-Rodrigues, K. Olsen, P. Gantzel, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4565.
- [7] a) C. Oetker, W. Beck, *Spectrochim. Acta Part A* **1973**, *29*, 1975; b) W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Poellmann, E. Schuierer, K. Feldl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2335; c) W. Beck, E. Schuierer, P. Poellmann, W. P. Fehlhammer, *Z. Naturforsch. B* **1966**, *21*, 811.
- [8] a) M.-J. Crawford, Vortrag, Finnish Winter School, Universität Helsinki (Finnland), 13.–17. Dezember **2004**; b) M.-J. Crawford, Habilitationsschrift, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2005**.
- [9] a) I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 511; b) T. M. Klapötke, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 443.
- [10] P. Buzek, T. M. Klapötke, P. von R. Schleyer, I. C. Tornieporth-Oetting, P. S. White, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 275.
- [11] a) T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Warchhold, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2197; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2108; b) K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, B. Krumm, H. Nöth, T. Schütt, M. Suter, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 170; c) D. Fenske, H.-D. Domer, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38*, 1301; d) F. Petillon, M.-T. Vouinou, J.-E. Guerchais, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 4293; e) W. Beck, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 419; f) W. Beck, T. M. Klapötke, P. Klüfers, G. Kramer, C. M. Rienäcker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1669; g) A. C. Fillipou, P. Portius, G. Schnakenburg, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12396; h) W. Beck, T. M. Klapötke, J. Knizek, H. Nöth, T. Schütt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 523; i) B. Neumüller, F. Schmock, S. Schlecht, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1792; j) W. Fraenck, T. Habereder, A. Hammerl, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Nöth, M. Warchhold, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1334; k) W. Fraenck, H. Nöth, T. M. Klapötke, M. Suter, *Z. Naturforsch. B* **2002**, *57*, 621; l) A. C. Fillipou, P. Portius, D. U. Neumann, K.-D. Wehrstedt, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4333; m) W. Beck, W. P. Fehlhammer, K. Feldl, T. M. Klapötke, G. Kramer, P. Mayer, H. Piotrowski, P. Poellmann, W. Ponikwar, T. Schütt, E. Schuierer, M. Vogt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1751; n) siehe auch: S. Schröder, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 390; o) R. Haiges, J. A. Boatz, A. Vij, M. Gerken, S. Schneider, T. Schroer, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5847; p) T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, I. Schwab, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6024; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5843; q) R. Dübgen, K. Dehnicke, *Naturwissenschaften* **1978**, *65*, 535; r) U. Müller, R. Dübgen, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *463*, 7; s) R. Haiges, J. A. Boatz, A. Vij, V. Vij, M. Gerken, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6844; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6676; t) R. Haiges, J. A. Boatz, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3210; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3148.
- [12] a) K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 527; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 507; b) K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 240; c) K. Dehnicke, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, *26*, 169.
- [13] a) J. L. Ryan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 153; b) E. Saritzky, J. Singer, *Acta Crystallogr.* **1956**, *5*, 536.
- [14] a) R. Countryman, W. S. McDonald, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 2213; b) G. Bombieri, P. T. Moseley, D. Brown, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1520.
- [15] a) K. W. Bagnall, *MTP International Review of Science*, Butterworths University Park Press, London, **1972**, *7*, 139; b) G. Bombieri, E. Forsellini, R. Graziani, G. C. Pappalardo, *Transition Met. Chem.* **1979**, *4*, 70; c) N. W. Alcock, M. M. Roberts, D. Brown, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 2870.
- [16] W. Kolitsch, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *410*, 21.
- [17] B. Glavincevski, S. Brownstein, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3580.
- [18] K. Mayer, D. J. Mindola, T. A. Baker, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3191; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3063.
- [19] R. Haiges, J. A. Boatz, R. Bau, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1894; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1860.
- [20] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Enke, Stuttgart, **1975/1981**.
- [21] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115.