

Franz Lux und Gernot Wirth

## Notiz über eine einfache Darstellung von Urantetrabromid

Aus dem Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 14. Juli 1970)

Urantetrabromid wurde zuerst von *Hermann*<sup>1)</sup> dargestellt, der ein Gemisch von  $\text{UO}_2$  und Stärke glühte und über das entstandene Produkt in einer erhitzten Porzellanröhre einen mit Brom beladenen  $\text{CO}_2$ -Strom leitete. Das Urantetrabromid setzte sich im kälteren Teil der Röhre ab. Die scitdem beschriebenen Darstellungsmethoden sind an mehreren Stellen zusammenfassend referiert<sup>2–9)</sup>. Die neueste Literaturzusammenstellung ist im Buch von *Brown*<sup>9)</sup>.

Lange Zeit beruhten alle Darstellungsmethoden auf dem von *Hermann* benutzten Prinzip unter Verwendung des sehr leicht zugänglichen  $\text{U}_3\text{O}_8$  als Ausgangsmaterial<sup>2)</sup>. An Stelle von Stärke wurde später Kohle und als Trägergasstrom auch Stickstoff verwendet. Die Urantetrabromid-Präparate für die Atomgewichtsbestimmung des Urans wurden auf diese Weise dargestellt<sup>10–13)</sup>. Die einfachste Urantetrabromid-Darstellung aus einem Uranoxid ist die Umsetzung von Urantrioxid mit Tetrabrommethan bei  $165^\circ$ <sup>14)</sup>.

Seitdem infolge der Kerntechnik-Entwicklung *Uran-Metall* im Chemikalienhandel erhältlich ist, wird Urantetrabromid meist aus den Komponenten dargestellt<sup>3–5, 8, 15–18)</sup>.

Bei allen bisherigen Darstellungsmethoden muß das Urantetrabromid zur Reinigung sublimiert werden, am besten bei  $550^\circ/10^{-5}$  Torr. Einwandfreie, analysenreine Präparate erhält man nur, wenn die Sublimation in absolut trockenen Gefäßen durchgeführt, d. h. die Apparatur vor der Sublimation im Vakuum ausgeheizt wird.

- 1) *H. Hermann*, Dissertat. Univ. Göttingen 1861, S. 29.
- 2) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System-Nummer 55, S. 137, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. und Berlin 1936.
- 3) *J. J. Katz* und *E. Rabinowitch*, „The Chemistry of Uranium“, Nat. Nucl. Energy Ser., Div. VIII, Vol. 5, Dover Publications, Inc., New York 1961.
- 4) „The Actinide Elements“ (*G. T. Seaborg* und *J. J. Katz*, Eds.), Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, 14A, S. 153, Mc Graw-Hill, New York 1954.
- 5) *O. Johnson*, *T. Butler*, *J. Powell* und *R. Nottorf*, U. S. A. E. C. Report CC-1974 (1955).
- 6) *J. Hure* in Nouveau Traité de Chimie Minérale (*P. Pascal*, Ed.), Vol. XV, Masson et Cie, Paris 1961.
- 7) *K. W. Bagnall* in Halogen Chemistry (*V. Gutman*, Ed.), Vol. 3, S. 203, Academic Press, London 1967.
- 8) *F. H. Spedding*, *A. S. Newton*, *R. Nottorf*, *J. Powell* und *V. Calkins*, U. S. A. E. C. Report TID-5290, S. 91 (1958).
- 9) *D. Brown*, Halides of the Lanthanides and Actinides, John Wiley & Sons, Ltd., London, New York, Sydney 1968.
- 10) *Th. W. Richards* und *B. S. Merigold*, Z. anorg. Chem. 31, 235 (1902).
- 11) *Th. W. Richards* und *B. S. Merigold*, Chem. News 85, 186 (1902).
- 12) *O. Höning schmid*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 158, 2004 (1914).
- 13) *O. Höning schmid*, Mh. Chem. 36, 51 (1915); 36, 58 (1915).
- 14) *J. Prigent*, Ann. Chimie (Paris) 5, 65 (1960); C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 238, 102 (1954).
- 15) *C. Smith* und *B. B. Cunningham*, U. S. A. E. C. Report CK-932 (1943), zitiert in l. c.<sup>3)</sup>, S. 522.
- 16) *R. W. Nottorf* und *J. Powell*, U. S. A. E. C. Report CC-1781 (1944), zitiert in l. c.<sup>3)</sup>, S. 522.
- 17) *N. W. Gregory*, U. S. A. E. C. Report TID 5290, S. 498 (1958).
- 18) *J. D. Corbett*, *R. J. Clark* und *T. F. Munday*, J. inorg. nuclear Chem. 25, 1287 (1963).

Eine neue, sehr einfache Urantetrabromid-Darstellungsmethode ergab sich im Zusammenhang mit der Urancpentabromid-Darstellung<sup>19,20)</sup>. Urancpentabromid kann man sehr leicht und in hoher Reinheit erhalten und andererseits durch thermische Zersetzung im Vakuum quantitativ in Urantetrabromid überführen<sup>20)</sup>. Diese damit gegebene Urantetrabromid-Darstellung über die Zwischenbildung von Urancpentabromid erfordert einen geringeren experimentellen Aufwand als die bisher beschriebenen Darstellungs-Versfahren. Man erhält *ohne Sublimation* in quantitativer Ausbeute analysenreine Präparate.

### Beschreibung der Versuche

Man stellt Urancpentabromid in der bereits beschriebenen Weise<sup>20)</sup> dar entweder durch Extraktion von Uran mit siedendem Brom im Soxhlet oder durch Umsetzung von Uran mit Brom bei Raumtemperatur unter katalytischer Wirkung von Acetonitril. Mit dem Extraktionsverfahren erhält man unter Umständen einwandfreiere Präparate als bei der katalytischen Umsetzung, da manchmal in den Uranspänen geringe Verunreinigungen enthalten sind. Für das Extraktionsverfahren erübrigts sich auch eine vorausgehende Reinigung des eingesetzten Urans.

Zur eigentlichen *Urantetrabromid-Darstellung* werden z. B. 5 g *Urancpentabromid* i. Hochvak. (bis  $10^{-5}$  Torr) 4 Stdn. bei  $150^\circ$ , anschließend eine weitere Stde. bei  $200^\circ$  erhitzt. Hierbei geht das schwarze Urancpentabromid unter Bromabspaltung in braunes *Urantetrabromid* über. Ausb. quantitativ.

UBr<sub>4</sub> (557.7) Ber. U 42.69 Br 57.32 Gef. U 42.85 Br 57.39

Die Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt.

19) Nachrichten aus Chemie und Technik **17**, 129 (1969).

20) F. Lux, G. Wirth und K. W. Bagnall, Chem. Ber. **103**, 2807 (1970).

[243/70]

---

© Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1970 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.  
Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Fernsprecher (06201) 3635  
Fernschreiber 465516 vchwh d

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen, der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Preis jährlich DM 330.— zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 30.— (In diesen Preisen sind 5.5 % Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varnstrasse 40—42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Abbestellungen nur bis spätestens 8 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Erscheint monatlich.

Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. und Bad Homburg v. d. H.