

ÜBER DIE STRUKTUR DER URANYL—KOMPLEXE

J. SZÓKE

Zentralforschungsinstitut für Physik, Budapest

Professor Dr. Árpád Kiss zum 70. Geburtstage gewidmet

(Eingegangen am 20 Dezember, 1959)

Auf Grund der Analysen der Komplexe ist die Koordinationszahl des Uranyl-Ions wahrscheinlich 6. Die bidentaten Liganden mit einer negativen Ladung bilden mit zweiwertigen Metallionen ein Komplexanion mit $[ML_3]$ -Zusammensetzung, wenn keine sterische Hinderung vorkommt. Die β -Diketon-Komplexe haben eine Zusammensetzung $[ML_2 \cdot 2 H_2O]$. Die Komplexverbindungen der bidentaten Schiff-Basen bilden eine amorphe Struktur. Sie haben wahrscheinlich eine polymere Formation. Ein geometrisches Modell für Uranyl-Ion ist das unregelmäßige Oktaeder, dessen Hauptachse mit der Uranyl-Hauptachse einen spitzen Winkel $65^\circ 30'$ einschließt. Die wahrscheinliche Elektronenstruktur der Uranyl-Komplexe ist unseres Erachtens $5f^4(uranyl)6d^2 7sp^3$.

Das Uranyl-Ion ist auf Grund der Röntgenstrukturanalysen ein lineares Gebilde [1]. Seine komplexbildenden Eigenschaften werden in der letzten Zeit wegen seiner industriellen Wichtigkeit eingehend untersucht. Á. KISS und G. NYÍRI [2] haben die mit Salicylaldehyd Schiff-Basen gebildeten Uranyl-Komplexe untersucht und sie haben die Struktur der Spektren auf Grund der planar-quadratischen $[ML_3]$ -Anordnung erklärt. Eine sehr wichtige komplexbildende Verbindungsgruppe ist das 8-Chinolinol (Oxin) und seine Derivate, die außer ihrer analytischen Wichtigkeit eine besondere Molekülstruktur haben [3—5]. Bei diesem Verbindungstyp, wegen der thermischen Umwandlung $[ML_3] \rightarrow [ML_2] + L$, ist die Struktur der Spektren mit der Annahme der planar-quadratischen Anordnung einheitlich zu erklären [6]. Neuere Anschauungen wurden durch die Arbeiten von BULLWINKEL und NOBLE [5] veröffentlicht. Sie stellten fest, daß die Liganden im Uranyloxinat gleichwertig sind: Sie nahmen [5—8] an, daß die sechs Bindungen um das Uranyl-Ion äquatorial planar-hexagonalisch liegen. Solche Verbindungen sind noch das Uranyl-xanthat [9], das Uranyldiäthyl-dithiocarbamat [9] und das Uranylkupferat [10]. Die β -Diketone bilden die dritte charakteristische Verbindungsgruppe. Ihre allgemeinen Summenformeln sind $[ML_2 \cdot H_2O]$ und/oder $[ML_2 \cdot 2H_2O]$. Nach den Arbeiten von SACCONI und GIANNONI [15a] sind nicht nur die organischen Liganden, sondern auch die Wassermoleküle komplex gebunden.

JENSEN [19], HIBER und BRÜCK [20] sowie SACCONI und GIANNONI [15a] nahmen an, daß gewisse Uranyl-Komplexe polymere Gebilde mit vielkerniger Struktur sind.

Experimenteller Teil

Namen, auf Grund der analytischen Ergebnisse aufgestellten Summenformeln und die mikroskopische Morphologie der dargestellten Komplexverbindungen sind in Tabelle I und II zusammengestellt. Die präparativ-chemischen Beschreibungen und die Analysen werden in folgenden Mitteilungen veröffentlicht.

Tabelle I

Verbindung	Summenformel	Morphologie
<i>β-Diketonen:</i>		
Uranyl-acethylacetonat	$[ML_2 \cdot 1,5 H_2O]$	Kristallinisch
Uranyl-thenoyltrifluoracetonat	$[ML_2 \cdot 1,5 H_2O]$	Kristallinisch
Uranyl-dibenzoylmethanat	$[ML_2 \cdot 2,0 H_2O]$	Kristallinisch
<i>Oxin-Derivativen:</i>		
Uranyl-oxinat	$H[ML_3] \cdot 2,0 H_2O$	Kristallinisch
Uranyl-5,7-dibromoxinat	$H[ML_3] \cdot H_2O$	Kristallinisch
<i>Andere Verbindungen:</i>		
Uranyl-kupferrat	$NH_4[ML_3]$	Kristallinisch
Uranyl-diäthylthiocarbamat	$H[ML_3]$	Kristallinisch
<i>Schiff-Basen:</i>		
Uranyl-salicylaldehyd	$[M_2L_3]$	Amorph
Uranyl-sal-o-phenylen-diimin	$[MY_2 \cdot 2 H_2O]$	Kristallinisch
Uranyl-sal-p-aminophenolimin	$[M_2L_3]$	Amorph
Uranyl-sal-m-aminophenol	$[M_2L_3]$	Amorph
Uranyl-sal-o-oxy-anilin	$[M_2L_3]$	Amorph
Uranyl-1,8-naphtylendiimin	$[M_4Y_3]$	Amorph

L = bidentat Ligand

Y = tetradentat Ligand

sal = Salicylaldehyd

Tabelle II

Verbindung	Summenformel	Morphologie
<i>Pyridinkomplexe:</i>		
Uranyl-dibenzoylmethan-pyridin	$[ML_2Py]$	Kristallinisch
Uranyl-acethylaceton-pyridin	$[ML_2Py]$	Kristallinisch
Uranyl-thenoyltrifluoraceton-pyridin	$[ML_2Py]$	Kristallinisch
<i>Pyridiniumsalzen:</i>		
Uranyl-kupferratpyridiniumsalz	$[HPy]^+ [ML_3]^-$	Kristallinisch
Uranyl-oxinat-pyridiniumsalz	$[HPy]^+ [ML_3]^-$	Kristallinisch
Uranyl-5,7-dibromoxinat-pyridiniumsalz	$[HPy]^+ [ML_3]^-$	Kristallinisch
<i>Ausnahme:</i>		
Uranyl-diäthylthiocarbamat-pyridin	$[ML_2Py_2]$	Kristallinisch

L = bidentat Ligand

Py = Pyridin

Besprechungen der Versuchsergebnisse

Aus den Versuchsergebnissen kann festgestellt werden, daß das Uranyl-Ion im Falle des Oxins und dessen Derivaten mit drei bidentaten Liganden ein Komplexmolekül bildet. Die Liganden sind nach BULLWINKEL und NOBLE [5] miteinander gleichwertig. Diese Feststellung steht der Meinung von MOELLER und RAMANIAH [27] gegenüber, wonach das dritte sogenannte „extramol“-Ligand nur in kristallinischem Zustand vorkommt und seine Bindungsenergie von den Kristallgitterkräften gegeben wird. Beim Uranylkupferat und Uranyldiäthylthiocarbamat stimmt die Lage mit den beim Uranyloxinat erlangten Erfahrungen überein.

In mit den β -Diketonen gebildeten Komplexmolekülen verbindet sich das Uranyl-Ion mit zwei Liganden. Das Komplexmolekül enthält noch ein oder zwei Moleküle Wasser, nach SACCONI und GIANNONI [15a] in Komplexbindung. Komplexverbindungen mit kristallinischer Struktur bilden einkernige Komplexmoleküle von bestimmter Zusammensetzung.

Die mit den Schiff-Basen und Salicylaldehyd gebildeten Uranyl-Komplexe sind amorph. Ihre Analysen zeigen, daß es sich hier um mehrkernige oder polymere Formationen handelt. Eine Ausnahme ist der schön kristallisierende Komplex Uranyl-salicylaldehyd-o-phenylen-diimin, das mit Wasser ergänzt einen einkernigen Komplex bildet.

Das Pyridin kann in einem Komplexmolekül zweierlei Rollen spielen. Es bildet mit einem Komplexanion von einer negativen Ladung Pyridiniumsalze. So verhalten sich die Komplexe des Oxins und dessen Derivate und des Kupferons. In den Uranyl-Komplexen der bidentaten Liganden von neutralem Charakter tritt das Pyridinmolekül an die Stelle des Wassers. Also sind die mit Wasser und Pyridin gebildeten Komplexmoleküle von β -Diketonen gemischte Komplexe.

Eine besondere Umlagerung erfolgt beim Uranyldiäthylthiocarbamat bei Pyridin-Behandlung.



Um Wasser zu binden, gibt es zwei freie Plätze in den Aquokomplexen der β -Diketone. Diese sind auch teils oder ganz besetzt.

Auf Grund der Literatursdaten und eigener Untersuchungsergebnissen können wir mit sehr großer Wahrscheinlichkeit feststellen, daß die Koordinationszahl des Uranyl-Ions 6 ist. Wenn sterische Hinderung oder lose Bindungen keine Schwierigkeiten bereiten, kommen die Komplexe koordinativ gesättigt vor. Es ist sehr schwer eine Erklärung um die Polymerbildung der Schiff-Basen-Komplexe zu finden. Nach CONNICK und HUGUS [25] können wir annehmen, daß die Polymerbildung durch der *H*-Brücken zustande kommt. Die *H*-Brücken stammen wahrscheinlich aus dem partiellen Hydrolyse der Komplexe. Diesbezügliche Untersuchungen sind im Gange.

Die wahrscheinliche Raumstruktur der Uranyl-Komplexe

Die bekannten geometrischen Gestalten der Sechser-Koordination sind das Oktaeder, das trigonale Prisma und die planar-hexagonale Struktur. Die Strukturen wie das Oktaeder und das trigonale Prisma können in diesem Fall nicht zustande kommen, denn die Uranyl-Sauerstoffe bilden sterische Hinderungen. Nach BULLWINKEL und NOBLE [5] besteht eine große Wahrscheinlichkeit dafür, daß diese geometrische Gestalt planar-hexagonalisch ist, die zur Uranyl-Achse senkrecht äquatoriell liegt. Im Falle des Uranyl-5,7-dibromoxinats würde eine knappe Atomanpassung ein Uranyl-Iondurchmesser von 10 Å bedeuten, was sehr unwahrscheinlich ist.

Die sechs äquivalenten Koordinationstellen können nur dann um das Uranyl-Ion zustande kommen, wenn die Kupplungsstellen an der von den Uranyl-Sauerstoffatome frei gelassenen Fläche sind. Bei der Ausbildung des Stereomodells soll man die röntgenometrischen ergebnisse von HORTON [10] berücksichtigen, wonach das Komplexmolekül sehr symmetrisch ist. Diese Bedingungen sind nur dann hinreichend, wenn die Kupplungsstellen um den

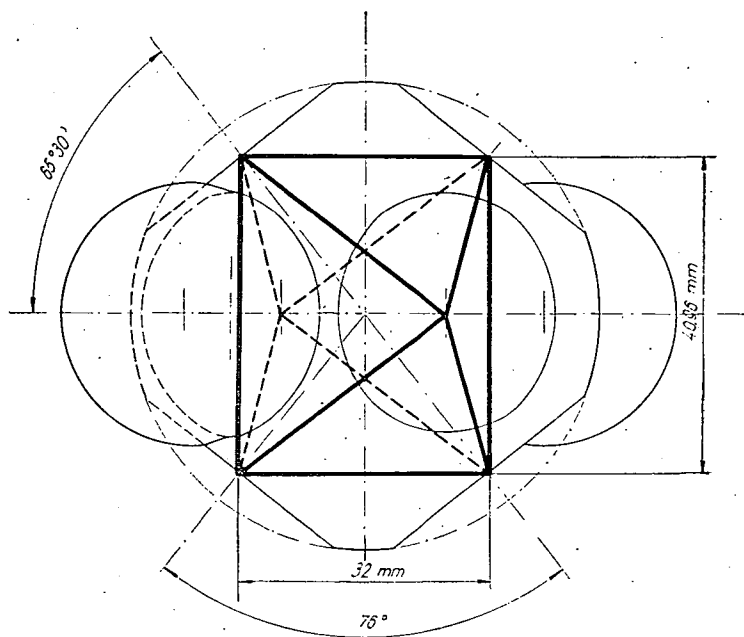


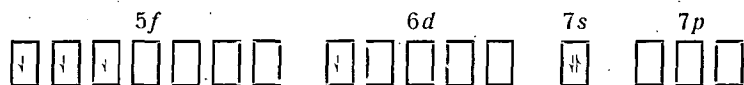
Fig. 1. Das Stereomodelle des hexavalenten Uranyls zu den STUART-BRIGLEB-Kalotten. Der Große Kugel stellt das Uranatom dar. Die zwei symmetrischen, kleinen Kugel sind die Sauerstoffatome des Uranyls. Die Spitzen des dick gezogenen, unregelmäßigen Oktaeders bedeuten die Kupplungsstellen der Liganden. Der Winkel ist zwischen die Hauptachse des Uranyls und die Haupttasche des Oktaeders $65^{\circ}30'$. Der durch die Achsen des Oktaeders eingeschlossene Winkel ist 76° . Die Höhe des Oktaeders ist 32 mm. Die Distanz ist zwischen die nächsten Kupplungsstellen 40,96 mm. Der maximale Durchmesser des Uranyl-Modells (ohne Sauerstoff) ist 60 mm.

Uranyl-Äquator wie die Atome im Cyclohexan („Sesselform“) liegen. Diese geometrische Gestalt ist eigentlich ein unregelmäßiges Oktaeder, das mit der Torsion 60° eines trigonalen Prismas senkrecht auf die Längsachse zustande kommt. Wir haben auf Grund des minimalen Stellenbedarfes ein neues Metallmodell für das hexakovalenten Uranyl, dessen Abmessungen der Abbildungstext 1 enthält. (Siehe dort.) Die Richtigkeit der Daten des Modells wünschen wir durch die im Gange befindlichen Röntgenstrukturuntersuchungen zu kontrollieren.

Unsere am Stereomodell gemachten Erfahrungen sind die folgenden: Nur verschiedene Kupplungsatome enthaltende bidentate Liganden bilden Komplexe von der Zusammensetzung $[ML_3]$. Die β -Diketone können nur Komplexe von der Zusammensetzung $[ML_2]$ bilden, trotzdem die Ausbildung der $[ML_3]$ -Struktur durch keine sterischen Hinderung gehemmt wird. (Man kann es an Modell aufbauen.) Wir meinen, daß die in den mit Sauerstoff gekuppelten Verbindungen freigehaltenen zwei Kupplungsstellen nur sehr lose weitere U—O Komplexbindungen zustande bringen können. (z. B. Wasserbindung.) In Lösung kann sich aber, besonders beim Ligandüberschuß, die Struktur $[ML_3]$ ausbilden. Solche Erfahrungen hatten wir bei der Untersuchung der Komplexlösung des Uranylsalicylaldehyds [21]. Die Komplexstruktur $[ML_2]$ kann auch das Wasser, das ein großes Dipolmoment hat, nur schwach binden. Die Bindung des ersten Pyridin Moleküls ist bei den gemischten Pyridin-Komplexen viel stabiler als das Wasser, aber es ist möglich, daß der Eintritt des zweiten Pyridin Moleküls räumlich gehemmt wird, besonders, wenn der maximale Durchmesser des Uranyl-Metall-Ions in der Wirklichkeit kleiner ist als der unseres Modells.

Die wahrscheinliche Elektronenstruktur des Uranyl-Ions

Die von SEABORG [26] empfohlene und allgemein angenommene Elektronenstruktur ist:



DAWSON [22] hält auf Grund seiner magnetischen Messungen die Struktur $6d^4 7s^2$ für wahrscheinlicher. Nach unseren Voraussetzungen bildet sich die Uranylstruktur durch die Hybridisation $6d \rightarrow 5f$. Durch die Entfernung der $7s$ -Elektronen kommt ein positives Ion mit zwei Ladungen zustande. Die Elektronenstruktur ist im Einklang mit den magnetischen Messungen von DAWSON [22], wonach das Uranyl-Ion kein magnetisches Moment hat. Die quantenmechanischen Rechnungen von EISENSTEIN [24] bilden den theoretischen Grund unserer Auffassung, denn nach ihm sind die $5f$ -Elektronen ebenso bindungsfähig für homeopolare Bindung wie die d -Elektronen. Wir müssen aber hierbei die mit unserer Meinung in Widerspruch stehende Anschauung von GLUECKAUF und MCKAY [23] erwähnen, wonach die zwei Uranylsauerstoffe die Bahnen $7s 7p$ einnehmen; ihrer Meinung nach ist die Uranyl-Elektronenstruktur $7s 7p^3$. Die wahrscheinliche Elektronenstruktur der koordinativ ge-

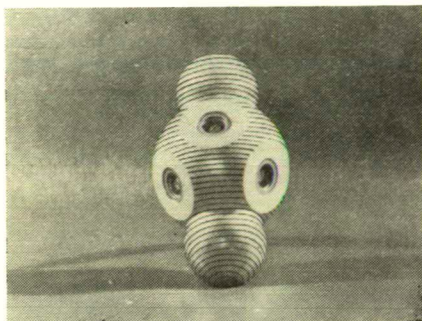


Fig. 2. Die Photokopie des Stereomodells des hexakovalenten Uranyls zu den STUART—BRIEGLER-Kalotten

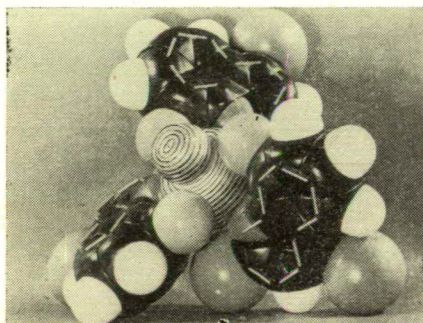


Fig. 3. Die Photokopie des Modells des Uranyl-5,7-dibromoxinat-Komplexes

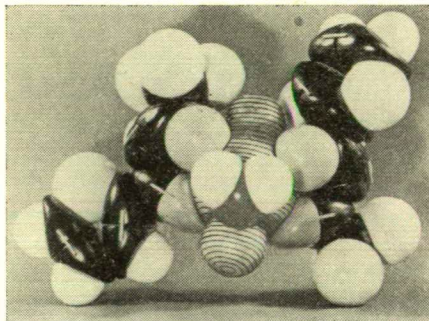
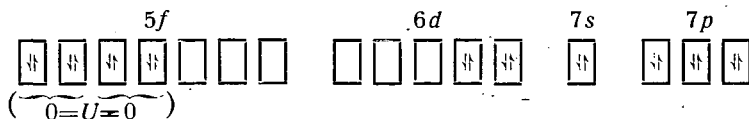


Fig. 4. Die Photokopie des Modells des Uranyl-thenoyltrifluoroacetat-Komplexes

sättigten Uranyl-Komplexe ist unseres Erachtens folgende:



Diese Komplex-Elektronenstruktur d^2sp^3 ist für eine symmetrische, hexakovalente Komplexstruktur charakteristisch.

Die Photokopien der Stereomodelle einiger Uranylkomplexe sind in Figuren 2, 3 und 4 sichtbar.

* * *

Das Metallmodell wurde von Herrn IVAN LANTOS geplant; für diese Arbeit möchte der Verfasser auch an dieser Stelle seinen besten Dank aussprechen.

Literatur

- [1] Zachariasen, W. H.: Acta Cryst. **7**, 795 (1954).
- [2] Kiss, A., G. Nyíri: Z. anorg. allg. Chem. **249**, 340 (1942).
- [3] Hollingshead, R. G. W.: Oxin and its Derivates (Butterworth, London, 1956) Chap. I—IV.
- [4] Ricci, J. E., F. J. Loprest: J. Am. Chem. Soc. **77**, 2119 (1955).
- [5] Bullwinkel, E. P., P. Noble: J. Am. Chem. Soc. **80**, 2955 (1958).
- [6] Császár, J.: Magy. Kém. Foly. **64**, 138 (1958).
- [7] Wells, A. F.: Inorganic Chemistry (Oxford University Press, London, 1950), 2nd Ed.
- [8] Seaborg, G. T., J. J. Katz: The Actinide Elements (McGraw—Hill, N. Y., 1954), Chap. 18.
- [9] Zingaro, R. A.: J. Am. Chem. Soc. **78**, 3568 (1956).
- [10] Horton, W. S.: J. Am. Chem. Soc. **78**, 897 (1956).
- [11] Gilman, H. et al.: J. Am. Chem. Soc. **78**, 2790 (1956).
- [12] Bryant, B. E., W. C. Fernelius, B. E. Douglas: J. Am. Chem. Soc. **75**, 3784 (1953).
- [13] Bryant, B. E., W. C. Fernelius: J. A. Chem. Soc. **76**, 5351 (1954).
- [14] Yoe, J. H., F. Will, R. A. Black: Anal. Chem. **25**, 1200 (1953).
- [15] Sacconi, L., G. Giannoni: J. Chem. Soc. (London) **1954**, a) 2368, b) 2751.
- [16] Ware, E.: U. S. Atomic Energy Comm. Doc. MDDC—1432.
- [17] Biltz, W.: Z. anorg. allg. Chem. **40**, 221 (1904).
- [18] Hager, K.: Z. anorg. allg. Chem. **162**, 85 (1927).
- [19] Jensen, K. A.: Z. anorg. allg. Chem. **252**, 227 (1944).
- [20] Hieber, W., R. Brück: Z. anorg. allg. Chem. **269**, 14 (1952).
- [21] Eigene, unpublizierte Beobachtungen.
- [22] Dawson, J. K.: Nucleonics, **10**, 39 (1952).
- [23] Glueckauf, E., H. A. C. McKay: Nature, **165**, 594 (1950).
- [24] Eisenstein J. C.: J. Chem. Phys. **25**, 142 (1956).
- [25] Connick, R. E., Z. Z. Hugus: J. Am. Chem. Soc. **74**, 6012 (1952).
- [26] Seaborg, G.: Nucleonics, **5**, No5. 16 (1949).
- [27] Moeller, Th., M. V. Ramaniah: J. Am. Chem. Soc. **76**, 5251 (1954).