

Molekülstruktur und Ladungsverteilung. IV¹⁾

Elektrisches Dipolmoment von 1:2 – Addukten des Uranyl-nitrats mit Trialkylphosphaten.

Die Kristallstruktur von $\text{UO}_2(\text{TEP})_2(\text{NO}_3)_2$ und Bis[$(\mu$ -diethylphosphato-O—O')nitratotriethylphosphato]-dioxouran(VI)], $\{(\text{UO}_2)[(\text{EtO})_2\text{PO}_2][(\text{EtO})_3\text{PO}](\text{NO}_3)_2\}$

Basil Kanellakopoulos*, Ernst Dornberger und Ralph Maier

Karlsruhe, Kernforschungszentrum, Institut für Heiße Chemie

Bernhard Nuber, Hanns-Georg Stammler und Manfred L. Ziegler †

Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juli 1992.

Inhaltsübersicht. Die elektrischen Dipolmomente von Bis(trialkylphosphato)-uranyl-nitrat-Komplexen mit Triethylphosphat, Tributylphosphat und Triphenylphosphat wurden gemessen. Die Polarität der 1:2-Addukte, die für ihre gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln verantwortlich ist, kann mit der asymmetrischen Bindung der zwei Phosphato-Gruppen erklärt werden. Aus der Molekülstruktur und dem Dipolmoment wurde die partielle Ladungsverteilung im Molekül berechnet. Die berechneten partiellen elektrischen Bindungsmomente zwischen dem zentralen Uranylion und den zwei koordinier-

ten Trialkylphosphat-Molekülen sind sehr hoch, 30–50 D, in Abhängigkeit von der Abweichung der (P)—O—U—O—(P)-Achse von der Linearität. Die Größe der Partialmomente erklärt die hohe Stabilität der 1:2-Addukte der Actinylionen mit Trialkylphosphaten. Die Molekül- und Kristallstruktur der Verbindungen $\text{UO}_2(\text{TEP})_2(\text{NO}_3)_2$ (I) und Bis[$(\mu$ -diethylphosphato-O—O')nitratotriethylphosphato]-dioxouran(VI)], $\{(\text{UO}_2)[(\text{EtO})_2\text{PO}_2][(\text{EtO})_3\text{PO}](\text{NO}_3)_2\}$ (II) wurden aus Einkristall-Röntgen-Untersuchungen bestimmt.

Molecular Structure and Charge Distribution. IV. Electric Dipole Moment of the 1:2 Adducts of Uranyl Nitrate with Trialkylphosphates. The Crystal Structure of $\text{UO}_2(\text{TEP})_2(\text{NO}_3)_2$ and Bis[$(\mu$ -diethylphosphato-O—O')nitratotriethylphosphato]-dioxouranium(VI)], $\{(\text{UO}_2)[(\text{EtO})_2\text{PO}_2][(\text{EtO})_3\text{PO}](\text{NO}_3)_2\}$

Abstract. The electric dipole moment of bis(trialkylphosphato)-uranyl-nitrate complexes with triethylphosphate, tributylphosphate and triphenylphosphate were measured. The polarity of the 1:2 adducts, which is responsible for their good solubility in organic solvents can be explained through an asymmetrical bending of the two phosphato groups. From the molecular structure and the di-

pole moment, the partial charge distributions within the molecule were calculated. The calculated partial electric bonding moments between the central uranyl ion and the two coordinated trialkylphosphate molecules are very high, 30–50 D, depending on the deviation of the (P)—O—U—O—(P) axis from the linearity. The magnitude of the partial moments explain the high stability of the 1:2 adducts of the actinylions with trialkylphosphates. The molecular and crystal structure of the compounds $\text{UO}_2(\text{TEP})_2(\text{NO}_3)_2$ (I) and bis[$(\mu$ -diethylphos-

¹⁾ Teil III: J. Organomet. Chem. im Druck.

phato-O—O')nitrato(triethylphosphato-dioxouranium (VI)], $\{(UO_2)[(EtO)_2PO_2][(EtO)_3PO](NO_3)_2\}_2$ (**II**) have been analyzed by single-crystal X-ray investigation.

Keywords: Uranyl-nitrato-trialkylphosphates; dipole moment; crystal structure

1 Einleitung

Das im Purex-Prozeß [1] meistens verwendete neutrale Extraktionsmittel Tri-n-butylphosphorsäureester (Tri-butylphosphat = TBP) bildet mit Uranyl-nitrat einen 1:2 Komplex, $UO_2(TBP)_2(NO_3)_2$ [2–4], der in organischen Lösungsmitteln gut löslich und damit leicht extrahierbar ist. Der Komplex ist bei Raumtemperatur flüssig, mit einem Schmelzpunkt von $-6^\circ C$ [2]. In benzolischer Lösung zeigt die Verbindung ein Dipolmoment von $2,71 \pm 0,05$ D, das für die leichte Extrahierbarkeit des Komplexes in die organische Phase verantwortlich ist.

Zur Berechnung des Dipolmomentes eines Moleküls werden genaue Abstände und Winkel benötigt, die nur durch röntgenographische Untersuchungen ermittelt werden können. Weil der TBP Komplex des Uranyl-nitrats bei Raumtemperatur flüssig ist, haben wir den kristallinen 1:2 Komplex des Uranyl-nitrats mit Triethylphosphat (TEP) synthetisiert und röntgenographisch untersucht. Obwohl über die Kristallstruktur des Letzteren früher berichtet worden ist [5], sind die publizierten Daten nicht ausreichend um das Dipolmoment der Verbindung zu berechnen. Ebenfalls vermögen die publizierten Daten über die Struktur der 1:2 Addukte von Uranyl-nitrat mit Tri-iso-butylphosphat (TIBP) [6], Trimethylphosphat (TMP) [7], Tri-n-butylphosphinoxid (TBPO) [8] und Triphenylphosphinoxid (TPPO) [9] die leichte Extrahierbarkeit der Addukte nicht zu erklären. Aus den publizierten kristallographischen Daten geht hervor, daß die (P)O—U—O(P) Bindung streng linear ist, was auf einen völlig symmetrischen Molekülaufbau hinweist. Solch ein Molekül dürfte aber kein Dipolmoment haben. Im Falle eines symmetrischen Molekülaufbaus auch in Lösung wäre die Verbindung wegen ihrer hohen Ionizität in organischen Reagenzien schwerlöslich, d. h. nicht leicht extrahierbar.

Das in dieser Arbeit gemessene Dipolmoment von $UO_2(TEP)_2(NO_3)_2$ in benzolischer Lösung beträgt bei $20^\circ C$ $2,61 \pm 0,05$ Debye und ist mit dem Dipolmoment der TBP Verbindung ($2,71$ D) vergleichbar. Der früher berichtete hohe Wert von $3,24$ D für das Dipolmoment des TBP-Komplexes [10] beruht wahrscheinlich auf noch enthaltenem Wasser bzw. freiem TBP in der gemessenen Lösung.

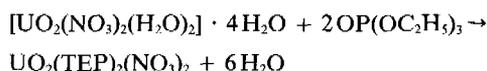
Unsere Untersuchungen zeigen, daß, obwohl die (P)O—U—O(P) Bindung im kristallinen TEP Addukt linear ist, im gelösten Molekül eine Abweichung von der Linearität durch eine asymmetrische Schwingung der (TEP)-Uran-(TEP)-Einheit auftreten kann. Dadurch wird ein Restdipolmoment induziert, das zur hohen Löslichkeit des Adduktes in organischen Lösungsmitteln und damit zu seiner Extrahierbarkeit führt.

2 Experimenteller Teil

a) Herstellung der Verbindungen

Das kristalline, leuchtend gelbe $UO_2(TEP)_2(NO_3)_2$ (**I**) wurde durch Reaktion von Uranyl-nitrat-hexahydrat mit

Triethylphosphat in Pentan im molaren Verhältnis 1:2 erhalten:



Das Kristallwasser des Uranyl-nitrats sammelt sich dabei als Wassertropfen am Boden des Reaktionskolbens und kann leicht durch Abpipettieren entfernt werden. Nach einer Reaktion von 24 h wurde das Pentan am HV abdestilliert und das getrocknete Reaktionsgut mit n-Pentan extrahiert. Die dabei gewonnene analysenreine Substanz fällt in Form von nadelförmigen Kristallen, bis zu drei cm lang und zwei bis drei mm stark, aus.

Neben den leuchtend gelben Kristallen von **I** konnten wir aus der kristallinen Substanz unter dem Mikroskop einige gelblich-weiße Kristalle der dimeren Verbindung Bis(μ -diethylphosphato-O—O')bis[nitrato(triethylphosphato-dioxo-uran(VI))], $\{(UO_2)[(EtO)_2PO_2][(EtO)_3PO](NO_3)_2\}_2$ (**II**) isolieren. In diesem Komplex sind zwei lineare Uranylionen durch zwei Dibutylphosphatgruppen verbrückt. **II** wurde ebenfalls röntgenographisch eindeutig identifiziert und seine vollständige Molekülstruktur ermittelt. Nachträgliche gaschromatographische Analyse [11] des für die Synthese verwendeten Triethylphosphats zeigte, daß es ca. 1 vol% Diethylphosphorsäure enthielt, was für die Bildung von **II** verantwortlich ist [12].

Nach der selben Methode wurde auch der flüssige homologe TBP-Komplex synthetisiert, wobei allerdings unter inerter Atmosphäre mit gut getrockneten luftfreien Reagenzien gearbeitet wurde um eine Hydrolyse des Komplexes auszuschließen. Der bei Raumtemperatur flüssige Komplex hat eine Dichte von $1,8675$ g cm^{-3} , sein Schmelzpunkt liegt bei $-9^\circ C$. Zum Vergleich wurde auch der entsprechende Komplex mit Triphenylphosphat synthetisiert und gemessen.

Infrarot-Spektren wurden mit einem 283-Spektralphotometer der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen. Die Messung des elektrischen Dipolmomentes erfolgte mit einem Dipolmeter DM 01 der Fa. WTW. Molekulargewichtsbestimmungen wurden kryoskopisch mit einem Kryoskopie- und Präzisionstemperatur-Meßgerät der Fa. Knauer gemessen.

b) Kristallstrukturanalyse von **I**

Leuchtend gelber durchsichtiger Kristall ($0,1 \times 0,2 \times 0,5$ mm³); triklin, $P\bar{1}$ (Raumgruppe Nr. 2); $a = 8,663(4)$, $b = 9,051(4)$, $c = 9,138(3)$ Å; $\alpha = 99,56(3)^\circ$, $\beta = 98,87(3)^\circ$, $\gamma = 103,17(4)^\circ$, $V = 674,1$ Å³, $Z = 1$; empirische Absorptionskorrektur (psiscan, 9 Reflexe $5,19^\circ < 2\theta < 26,96^\circ$), Transmissionsfaktoren (min/max) = $0,83/1,00$, $\mu = 58,9$ cm⁻¹, $F_{000} = 360$, $d_r = 1,87$ g cm^{-3} ; AED II Fa. Siemens Stoe [13], MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator, θ/Ω scans ($h(-12/12)$, $k(-12/12)$, $l(0/12)$; $3^\circ < 2\theta < 60^\circ$), im vermessenen Bereich mögliche Reflexe 3948, davon 3305 unabhängige Reflexe mit $I > 2,5\sigma(I)$. Die Struktur wurde gelöst mittels Patterson-

Fourier- und Differenz-Fouriermethoden, alle Nicht-Wasserstoffatome wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome mit Hilfe der SHELXTL-Option HFix [14] fixiert; $R = 0,035$, $R_w = [\sum_w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum_w F_o^2]^{1/2} = 0,029$; Restelektronendichte (max/min) = $0,83 / -0,73 \text{ e}/\text{\AA}^3$; shift/esd (min/max) = $0,32 / -1,19$, Goof = $[\sum_w(|F_o| - |F_c|)^2 / (\text{NO} - \text{NV})]^{1/2} = 1,923$; alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL [14], die Atomformfaktoren wurden der Literatur entnommen [15]. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 1, Positionsparameter in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1 Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in °) von **I**

a) Abstände			
U(1)—O(1)	237,2(3)	U(1)—O(6)	251,8(5)
U(1)—O(5)	254,0(5)	U(1)—O(8)	176,1(4)
P(1)—O(1)	145,9(3)	P(1)—O(2)	154,9(5)
P(1)—O(3)	155,6(4)	P(1)—O(4)	154,7(4)
O(2)—C(1)	147,4(4)	C(1)—C(2)	148,3(11)
O(3)—C(3)	147,6(9)	C(3)—C(4)	135,6(15)
O(4)—C(5)	147,5(8)	C(5)—C(6)	148,9(11)
O(5)—N(1)	126,3(7)		
O(6)—N(1)	127,7(7)		
O(7)—N(1)	119,7(9)		
b) Winkel			
O(1)—U(1)—O(5)	115,6(1)	O(1)—U(1)—O(6)	65,6(1)
O(1)—U(1)—O(8)	90,8(2)	O(5)—U(1)—O(6)	50,1(1)
O(5)—U(1)—O(8)	91,4(2)	O(6)—U(1)—O(8)	90,3(2)
O(8)—U(1)—O(8a)	180,0		
O(1)—P(1)—O(2)	108,1(2)	O(2)—P(1)—O(3)	110,0(2)
O(1)—P(1)—O(3)	112,6(2)	O(2)—P(1)—O(4)	105,5(2)
O(1)—P(1)—O(4)	116,2(2)	O(3)—P(1)—O(4)	104,1(2)
P(1)—O(2)—C(1)	123,0(4)	O(2)—C(1)—C(2)	107,2(5)
P(1)—O(3)—C(3)	121,1(4)	O(3)—C(3)—C(4)	111,2(8)
P(1)—O(4)—C(5)	121,6(4)	O(4)—C(5)—C(6)	107,6(6)
O(5)—N(1)—O(6)	114,9(6)	U(1)—O(5)—N(1)	97,1(4)
O(6)—N(1)—O(7)	122,8(6)	U(1)—O(6)—N(1)	97,8(4)
O(5)—N(1)—O(7)	122,3(6)	U(1)—O(1)—P(1)	156,4(3)

c) Kristallstrukturanalyse von **II**

Gelblich-weißer, durchscheinender Kristall ($0,20 \times 0,25 \times 0,38 \text{ mm}^3$) rhombisch, $Pbca$ (Raumgruppe Nr. 61); $a = 15,201(7)$, $b = 15,569(5)$, $c = 19,061(6) \text{ \AA}$, $V = 4511,1 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$; empirische Absorptionskorrektur (psi-scan, 8 Reflexe $2,82^\circ < 2\theta < 20,69^\circ$), Transmissionsfaktoren (min/max) = $0,52 / 1,00$, $\mu = 70,17 \text{ cm}^{-1}$, $F_{000} = 2544$, $d_r = 1,964 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; AED II Fa. Siemens-Stoe [13], $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung Graphitmonochromator, Θ/Ω Messung ($h(0/18)$, $k(0/18)$, $l(0/22)$; $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$), im vermessenen Bereich mögliche Reflexe 4452, 1336 unabhängig mit $I > 2,5\sigma(I)$. Die Struktur wurde

wie bei **I** gelöst, die Verfeinerung erfolgte mittels der Methode der kleinsten Quadrate (U, P, O(1), O(2) anisotrop; N, C, O(3)—O(13) isotrop), die Wasserstoffatome wurden wie bei **I** behandelt; $R = 0,089$, $R_w = 0,064$, Restelektronendichte (max/min) = $1,5 / -1,2 \text{ e}/\text{\AA}^3$; shift/csd (max/min) = $1,43 / 0,207$, Goof = 3,425. Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL [14], die Atomformfaktoren wurden der Literatur entnommen [15]. Einige wichtige Daten von **II** sind in den Tabelle 3 und 4 zusammengefaßt.

Tabelle 2 Positionsparameter ($\cdot 10^4$) und Temperaturfaktoren U ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **I**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
U(1)	0	0	0	48(1)
P(1)	4226(3)	2290(2)	1890(2)	54(1)
O(1)	2796(4)	1116(4)	1010(4)	73(2)
O(2)	5216(5)	2973(5)	769(4)	71(2)
O(3)	5299(4)	1651(4)	3018(4)	67(2)
O(4)	3909(5)	3711(4)	2889(5)	73(2)
O(5)	-1129(5)	832(5)	-2374(5)	84(2)
O(6)	1372(5)	1910(5)	-1411(5)	88(2)
O(7)	222(7)	2509(7)	-3435(7)	143(3)
O(8)	-496(4)	1506(4)	1164(4)	67(2)
N(1)	153(7)	1792(6)	-2447(7)	90(3)
C(1)	6795(8)	4130(8)	1265(9)	98(4)
C(2)	7557(8)	4183(8)	-78(8)	97(4)
C(3)	5740(10)	191(9)	2529(9)	107(4)
C(4)	6545(17)	-230(15)	3719(11)	293(12)
C(5)	2926(8)	3524(7)	4061(7)	76(3)
C(6)	1989(9)	4715(8)	4092(8)	100(4)

Die Triethylphosphatoliganden zeigten statistische Verteilung, sie wurden deshalb als starre Gruppen mit idealen Abständen (P—O, O—C, C—C) und die O und C-Atome der OC_2H_5 -Gruppen mit gemeinsamen isotropen Schwingungsparametern verfeinert.

3 Diskussion

Der röntgenographisch untersuchte kristalline Komplex $\text{UO}_2(\text{TEP})_2(\text{NO}_3)_2$ und der bei Raumtemperatur flüssige homologe TBP-Komplex besitzen annähernd gleichen Molekülaufbau, wie die IR-Spektren der beiden Verbindungen im NaCl-Bereich (Abb. 1) sowie im fernen IR-Bereich unterhalb 400 cm^{-1} , (wo die Skelettschwingungen des Moleküls auftreten) zeigen. Aufgrund der Isomorphie der beiden Verbindungen sind die anhand des TEP Komplexes gewonnenen Daten und die daraus resultierenden Überlegungen ohne weiteres auf den TBP Komplex übertragbar.

a) Das elektrische Dipolmoment der freien Basen TEP und TBP

Elektrische Dipolmomente von Trialkylphosphaten und ähnlich gebauten Verbindungen wie Trialkylphosphinoxiden sind in der Literatur ausführlich diskutiert worden [16–21]. Für das TBP wurde von uns in verdünnten ben-

zischen Lösungen ein Dipolmoment von 3,18 D gemessen. Dieser Wert liegt etwas höher als die in der Literatur angegebenen Werte von 3,04 bis 3,09 D [16–20]. Dipolmomentmessungen in Abhängigkeit der Konzentration zeigen jedoch, daß bei höheren Konzentrationen leichte Assoziation erfolgt ($\mu = 3,07$ D bei $3,505 \cdot 10^{-2}$ mol/l; $\mu = 3,18$ D für $c \leq 9,059 \cdot 10^{-3}$ mol/l). Offensichtlich wurden die in der Literatur angegebenen Daten bei höheren Konzentrationen ermittelt.

Tabelle 3 Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in °) von **II**

a) Abstände

U(1)—O(1)	183,7(26)	U(1)—O(2)	182,7(27)
U(1)—O(3)	231,6(21)	U(1)—O(7a)	228,3(24)
U(1)—O(4)	238,6(26)	U(1)—O(5)	256,2(24)
U(1)—O(6)	254,6(29)		
P(1)—O(3)	148,7(23)	P(1)—O(7)	149,8(26)
P(1)—O(9)	174,4(27)	P(1)—O(10)	174,9(31)
O(9)—C(1)	142,9(51)	C(1)—C(2)	153,8(59)
O(10)—C(3)	143,0(31)	C(3)—C(4)	153,7(62)
P(2)—O(4)	139,6(30)	P(2)—O(11)	174,9(30)
P(2)—O(12)	175,2(32)	P(2)—O(13)	174,8(30)
O(11)—C(5)	143,1(46)	O(12)—C(7)	142,6(57)
O(13)—C(9)	143,1(49)	C(5)—C(6)	154,1(56)
C(7)—C(8)	153,5(31)	C(9)—C(10)	153,4(60)
O(5)—N(1)	129,8(45)	O(6)—N(1)	124,9(48)
O(8)—N(1)	134,8(45)		

b) Winkel

O(1)—U(1)—O(2)	177,5(9)	O(1)—U(1)—O(3)	89,7(9)
O(1)—U(1)—O(4)	89,9(10)	O(1)—U(1)—O(5)	90,6(10)
O(1)—U(1)—O(6)	89,5(10)	O(1)—U(1)—O(7a)	89,7(10)
O(2)—U(1)—O(3)	92,1(9)	O(2)—U(1)—O(4)	88,6(10)
O(2)—U(1)—O(5)	88,5(9)	O(2)—U(1)—O(6)	88,1(10)
O(2)—U(1)—O(7a)	92,2(10)	O(3)—U(1)—O(4)	81,7(8)
O(3)—U(1)—O(5)	153,1(8)	O(3)—U(1)—O(6)	153,4(9)
O(3)—U(1)—O(7a)	81,9(8)	O(4)—U(1)—O(5)	125,1(8)
O(4)—U(1)—O(6)	71,7(9)	O(4)—U(1)—O(7a)	163,6(8)
O(5)—U(1)—O(6)	71,2(8)	O(5)—U(1)—O(7a)	71,2(8)
O(6)—U(1)—O(7a)	124,7(9)		
U(1)—O(4)—P(2)	170,3(17)	U(1)—O(3)—P(1)	163,6(15)
U(1)—O(5)—N(1)	87,2(20)	U(1)—O(6)—N(1)	89,0(22)
O(4)—P(2)—O(11)	103,6(19)	O(11)—P(2)—O(12)	120,3(16)
O(4)—P(2)—O(12)	103,7(18)	O(11)—P(2)—O(13)	106,8(18)
O(4)—P(2)—O(13)	119,2(16)	O(12)—P(2)—O(13)	111,7(17)
P(2)—O(11)—C(5)	129,3(26)	O(11)—C(5)—C(6)	107,4(27)
P(2)—O(12)—C(7)	107,8(25)	O(12)—C(7)—C(8)	87,4(29)
P(2)—O(13)—C(9)	125,9(27)	O(13)—C(9)—C(10)	102,4(32)
O(3)—P(1)—O(7)	114,9(14)	O(7)—P(1)—O(9)	107,8(16)
O(3)—P(1)—O(9)	109,8(15)	O(7)—P(1)—O(10)	109,0(15)
O(3)—P(1)—O(10)	102,5(17)	O(9)—P(1)—O(10)	113,0(16)
P(1)—O(10)—C(3)	110,9(26)	O(9)—C(1)—C(2)	101,3(31)
P(1)—O(9)—C(1)	113,8(26)	O(10)—C(3)—C(4)	106,3(32)
O(5)—N(1)—O(6)	128,9(33)	O(6)—N(1)—O(8)	121,4(35)
O(5)—N(1)—O(8)	108,2(32)		

Tabelle 4 Positionsparameter ($\cdot 10^4$) und Temperaturfaktoren U ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) von **II**

Atom	x	y	z	U_{eq}
U(1)	661(1)	1127(1)	1154(1)	69(1)
P(1)	216(8)	1098(7)	-788(5)	86(5)
P(2)	1196(11)	3464(8)	861(7)	123(7)
N(1)	998(26)	1001(25)	2603(18)	130(14)
O(1)	-456(7)	1477(17)	1387(11)	115(13)
O(2)	1790(18)	810(16)	952(11)	110(14)
O(3)	311(15)	1263(14)	-24(11)	79(7)
O(4)	1089(17)	2589(17)	999(12)	93(9)
O(5)	781(19)	283(16)	2304(12)	101(9)
O(6)	1217(22)	1696(19)	2325(15)	134(12)
O(7a)	-147(17)	232(15)	-973(11)	88(9)
O(8)	1155(21)	843(19)	3287(15)	154(13)
O(9)	1234(14)	1205(23)	-1200(16)	188(5)
O(10)	-539(19)	1887(18)	-1044(17)	188(5)
O(11)	133(15)	3810(24)	655(18)	188(5)
O(12)	2020(18)	3489(24)	224(14)	188(5)
O(13)	1508(23)	4006(21)	1624(12)	188(5)
C(1)	1695(28)	1972(25)	-1015(23)	188(5)
C(2)	2497(27)	1923(29)	-1506(20)	188(5)
C(3)	-685(31)	1861(28)	-1785(18)	188(5)
C(4)	-1434(29)	2498(27)	-1935(21)	188(5)
C(5)	-294(26)	3854(31)	-13(17)	188(5)
C(6)	-1246(26)	3536(27)	88(22)	188(5)
C(7)	2557(31)	4229(28)	353(18)	188(5)
C(8)	2819(30)	4199(28)	-424(19)	188(5)
C(9)	1102(29)	4823(23)	1851(23)	188(5)
C(10)	1871(29)	5097(27)	2395(22)	188(5)

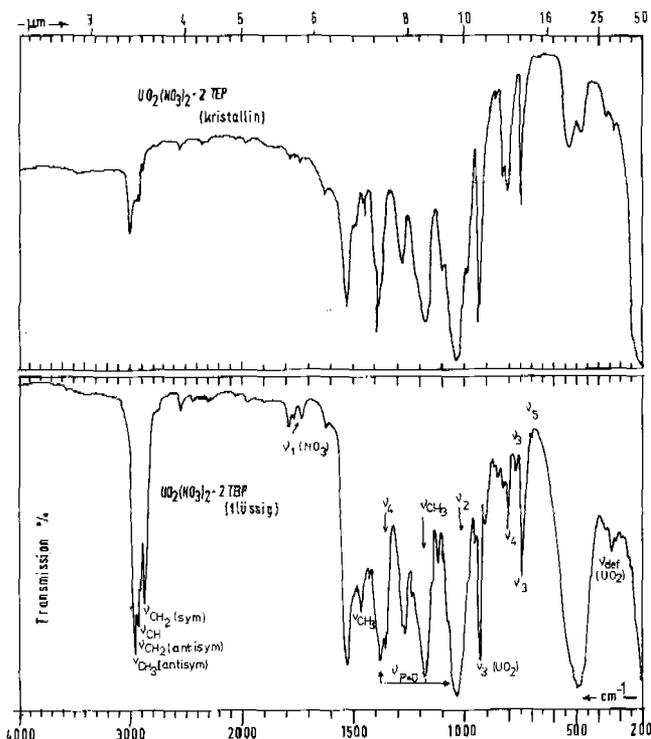


Abb. 1 Infrarotspektren von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ und $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$

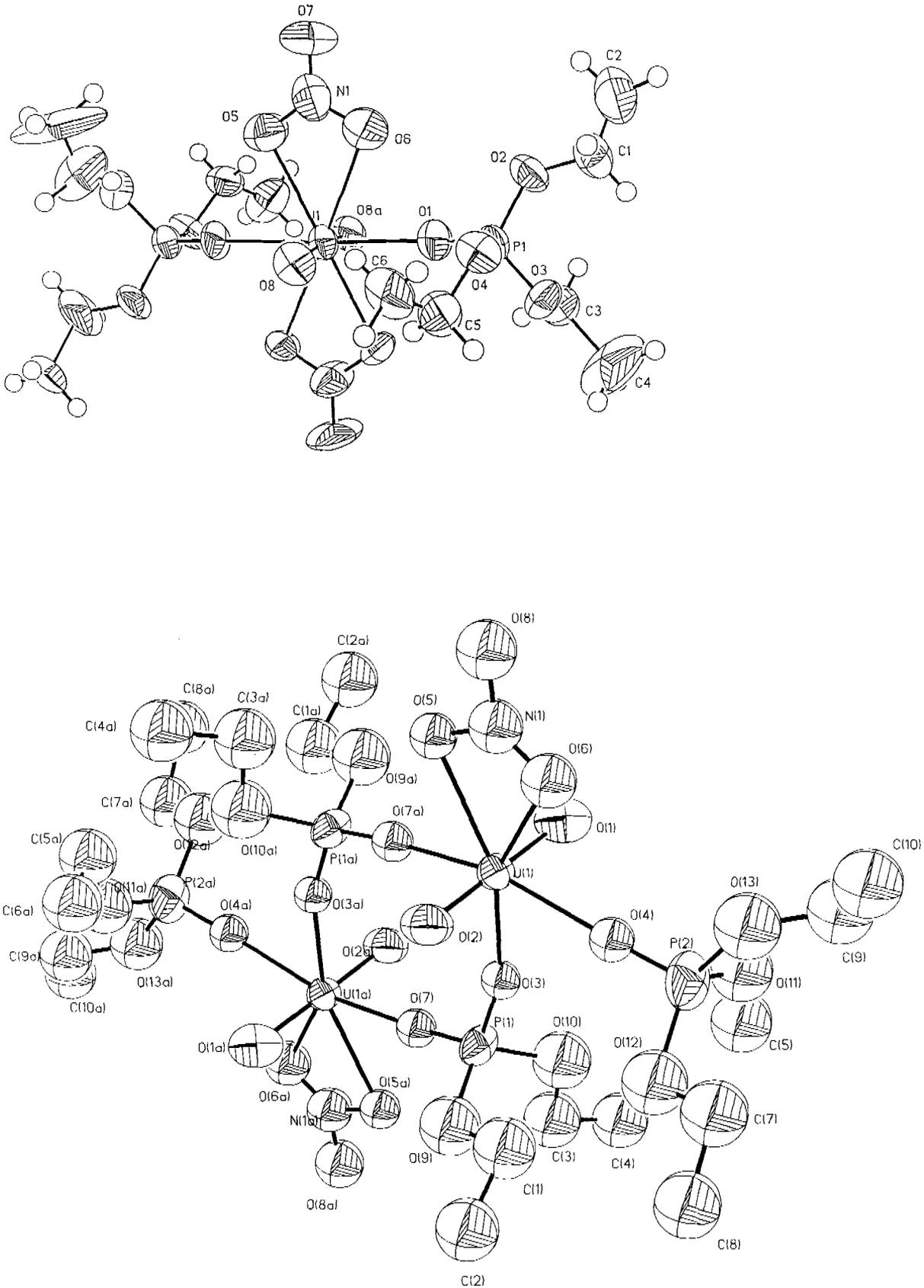


Abb. 2 Die Molekülstruktur von I und II

Das Dipolmoment eines Moleküls setzt sich, wie für zahlreiche organische Moleküle und metallorganische Verbindungen gezeigt wurde [22, 24–27], aus den einzelnen Gruppen- und Partialmomenten zusammen. Die Dipolmomente der Trialkylphosphate berechnen sich nach:

$$\begin{aligned} \mu_{O=P(O(R))_3 \text{ber}} &= \mu_{P=O} - \sum \mu_{P-O(C)} \sin(\varphi_i - 90) \\ &+ \sum \mu_{Cl-O_i} \sin(\varphi_i - 90) \sin(\theta_i - 90) \\ &+ \sum \mu_{Cl-CH_3} \cdot \sin(\varphi_i - 90) \cdot \cos(\theta_i - \gamma_i) \end{aligned} \quad (1)$$

mit

$$\varphi_i = O=P-O(R) = 108,1, 112,6 \text{ u. } 116,2^\circ$$

$$\theta_i = P-O_i-C_i = 121,1, 121,6 \text{ u. } 123,0^\circ$$

$$\gamma_i = O_i-C_i-C_i' = 107,2, 107,6 \text{ u. } 111,2^\circ$$

Der erste Term in Gl. (1) stellt das elektrische Partialmoment der Phosphatgruppe (O=P) dar, das für die Adduktbildung verantwortlich ist. Der zweite Term beinhaltet den skalaren Anteil der Projektion des vektoriellen Moments ($\mu_{P-O(R)}$) auf die C_3 -Achse des Moleküls, der dritte Term die Projektion des vektoriellen Moments der Alkoxygruppen, während der vierte Term die Projektion des Partialmoments μ_{Cl-CH_3} wiedergibt. Unabhängig vom Alkylrest, weisen Alkoxygruppen ein Partialmoment von ca. 0,7 D auf [22]. Mit diesen Werten und den Winkeln $\varphi_{O=P-O(R)}$, $\theta_{(P-O_i-C_i)}$, die aus den röntgenographischen Daten entnommen werden, berechnet sich der dritte Term der Gl. (1) zu:

$$\begin{aligned} &\sum \mu_{Cl-O_i} \sin(\varphi_i - 90) \sin(\theta_i - 90) \\ &= \mu_{Cl-O_i}(0,160 + 0,210 + 0,231) \\ &= \mu_{Cl-O_i}0,601 = 0,420 \text{ D, (mit } \mu_{Cl-O_i} = 0,7 \text{ D).} \end{aligned}$$

Der vierte Term der Gl. (1) berechnet sich nun aus den kristallographischen Daten mit $\gamma_i = O_i-C_i-CH_3$ zu:

$$\begin{aligned} &\mu_{Cl-CH_3} \sin(\varphi_i - 90) \cos(\theta_i - \gamma_i) \\ &= \mu_{Cl-CH_3}(0,301 + 0,372 + 0,43) \\ &= \mu_{Cl-CH_3}(0,103) = 0,441 \text{ D, (wobei } \mu_{Cl-CH_3} = 0,40 \text{ D [22]).} \end{aligned}$$

Unter der Annahme, daß $\mu_{P-O(C)}$ etwa gleich μ_{O-C} (= 0,7 D) ist [22], ergibt sich:

$$\begin{aligned} \sum \mu_{P-O(R)} \sin(\varphi_i - 90) &= \mu_{P-O(R)}(0,310 + 0,384 + 0,441) \\ &= \mu_{P-O(R)}(1,135) = (0,7)(1,135) = 0,795 \text{ D.} \end{aligned}$$

Damit berechnet sich das gesamte Moment der Base nach Gl. (1) zu:

$$\mu_{O=P(O(R))_3} = \mu_{P=O} + 0,420 + 0,441 - 0,795 = \mu_{P=O} + 0,066 \text{ D}$$

Dies bedeutet, daß das berechnete bzw. experimentell gemessene gesamte elektrische Dipolmoment des Triethylphosphates allein aus dem Partialmoment der P=O-Gruppe resultiert. Die gemessenen Dipolmomente der Trialkylphosphate sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

b) Das elektrische Dipolmoment des $UO_2(TEP)_2(NO_3)_2$ -Moleküls

Im Gegensatz zum im Kristallverband symmetrisch gebauten Molekül (Abb. 2) muß das gelöste Molekül aufgrund des experimentell ermittelten Dipolmoments von 2,61 D eine Symmetrierniedrigung erfahren, die durch eine geringe Abweichung des (P)O—U—O(P) Winkels von 180° hervorgerufen wird.

Das gesamte Dipolmoment des Moleküls setzt sich vektoriell additiv aus den Partialmomenten zwischen dem Zentralion und den Nitrate-, den Uranylsauerstoffgruppen und den koordinativ gebundenen TEP-Basen zusammen.

Aufgrund der Molekülsymmetrie gilt für die Partialmomente:

- a) für die Nitrate-Gruppen: $\mu_{U-O_2NO(1)} = \mu_{U-O_2NO(2)}$
- b) für die Uranylsauerstoffe: $\mu_{U-O(8)} = \mu_{U-O(8a)}$
- c) für die TEP-Moleküle: $\mu_{U-TEP(1)} = \mu_{U-TEP(2)}$

Sowohl die Nitratgruppen als auch die Sauerstoffatome der Uranylgruppe können aufgrund ihrer Größe und Zweizähigkeit bzw. ihres Doppelbindungscharakters und ihrer kurzen Bindungsabstände als stark gebunden, wenig dynamisch und somit als symmetrisch angeordnet angesehen werden. Anders liegen jedoch die Verhältnisse für die koordinativ gebundenen TEP-Moleküle. Die Moleküllänge längs der (P)O—U—O(P)-Achse ist sehr groß und aufgrund der koordinativen Bindungsart die einzige Möglichkeit für eine Symmetriestörung des Moleküls in Lösung, so daß sich die zwei Partialmomente zwischen den TEP-Molekülen und dem Zentralion nicht mehr gegenseitig aufheben. Damit läßt sich das Partialmoment $\mu_{U-O(TEP)}$ mit Hilfe des experimentell gemessenen Dipolmomentes des

Tabelle 5 Experimentell gemessene elektrische Dipolmomente, $\mu_{U(O(P))}$ -Partialmomente und Polarisierbarkeiten α_{cl} einiger Addukte von Uranyl nitrat mit Trialkylphosphaten

Verbindung	gesamtes Dipolmoment $\mu_{exp}(\text{D})$	partiales Dipolmoment ^{a)} $\mu_{U-O(P)}(\text{D})$	Polarisier- barkeit α_{cl} (10^{-24} cm^3)
TEP	3,14	—	21,91
TBP	3,18	—	32,14
TPP	2,97	—	51,14
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 2 \text{ TEP}$	2,61	29,81	102,38
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 2 \text{ TBP}$	2,71	31,06	131,07
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 2 \text{ TPP}$	2,51	28,77	150,80

^{a)} berechnet für einen (P)O—U—O(P) Winkel von 175° .

$\text{UO}_2(\text{TEP})_2(\text{NO}_3)_2$ -Moleküls aus Gl. 2 berechnen:

$$\mu_{\text{UO}_2(\text{TEP})_2(\text{NO}_3)_2} = \mu_{\text{U-O}(\text{TEP})_1} \sin(\alpha/2) + \mu_{\text{U-O}(\text{TEP})_2} \sin(\alpha/2) \quad (2)$$

wobei α die Abweichung des Winkels (P)O—U—O(P) von 180° bedeutet.

Für bestimmte Winkel α (Abweichung von der Linearität) der (P)O—U—O(P)-Anordnung können nach Gl. (2) die Bindungsmomente der Lewis-Base (TEP) ans Zentralion berechnet werden. Tabelle 5 faßt die Dipolmomente und die berechneten Partialmomente der 1:2 Addukte des Uranyl-nitrats mit Triphenyl-, Triethyl- und Tributylphosphat zusammen.

Für eine Symmetrieabweichung z. B. von 3° bis 5° ergibt sich ein elektrisches Dipolmoment von 50 bis 30 D, ein Wert, der obwohl in erster Betrachtung sehr hoch erscheint, in Wirklichkeit realistisch ist. Denn die entsprechenden Partialmomente $\mu_{\text{LnO=P}(\text{OR})_3}$ der dreiwertigen Seltenerdionen sind ebenfalls hoch: die von uns hergestellten und untersuchten 1:1 TEP-Addukte der Lewis-säuren Tris(cyclopentadienyl)-Lanthanoide(III), $\{(\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{OP}(\text{OEt})_3, \text{Ln} = \text{Lanthan bis Luthetium, mit Ausnahme von Promethium})\}$ zeigen partielle Dipolmomente für die Ln—O Bindung zwischen 16,8 (La) und 15,7 D (Lu) [23].

Die für das Dipolmoment notwendige Symmetrierniedrigung des gelösten Moleküls kann verschiedene Ursachen haben. Eine Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, die zu Symmetrierniedrigung führen könnte, ist, wie Molekulargewichtsbestimmungen im untersuchten Konzentrationsbereich gezeigt haben, auszuschließen. Symmetrierniedrigung kann jedoch durch eine Art asymmetrischer Schwingung der beiden Phosphatester hervorgerufen werden, wobei die zwei zum Uranylion koordinierten Sauerstoffatome der Phosphatgruppen nach derselben Richtung von der Linearität abweichen. Wenn die Frequenz einer derartigen Schwingung viel kleiner ist als die Frequenz des Wechselfeldes des Kondensators des zur Ermittlung der Dielektrizitätskonstanten verwendeten Gerätes (2 MHz), kann sich das durch die Schwingung induzierte Dipolmoment des Moleküls im elektrischen Feld ausrichten.

Messungen bei verschiedenen Temperaturen zeigten, daß es sich bei dem mit steigender Temperatur abnehmenden Dipolmoment von I um ein induziertes Dipolmoment handeln muß, da im Gegensatz dazu das Dipolmoment des Tris(cyclopentadienyl)-Uran(IV)-chlorids (mit C_{3v} -Symmetrie) und einem statischen Dipolmoment von 3,24 D temperaturunabhängig ist (Abb. 3).

Mit steigender Temperatur erhöht sich nach der Boltzmannverteilung die Energie des eingefrorenen Symmetriezustandes des Moleküls, wodurch sich auch die Anzahl der Moleküle mit höherer Symmetrie im Probevolumen vergrößert, was als Folge die Erniedrigung des Dipolmomentes hat. Die hohe Masse der koordinierten Basenmoleküle sowie die langen Abstände bewirken, daß die asymmetrische Gerüstschwingung im thermischen Energiebereich liegt.

In den 1:1 Addukten der Triscyclopentadienyle der Seltenerdionen mit Triethylphosphat, $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{TEP}$, beträgt wie erwähnt das Partialmoment für die Ln—O Bin-

dung ca. 16–17 D. Das sechswertige Uran mit Uranylion sollte aufgrund seiner größeren elektrostatischen Ladungsdichte ein höheres Bindungsmoment für denselben Liganden aufweisen. Ein partiales Bindungsmoment im Bereich zwischen 30 und 50 Debye kann demnach als real betrachtet werden.

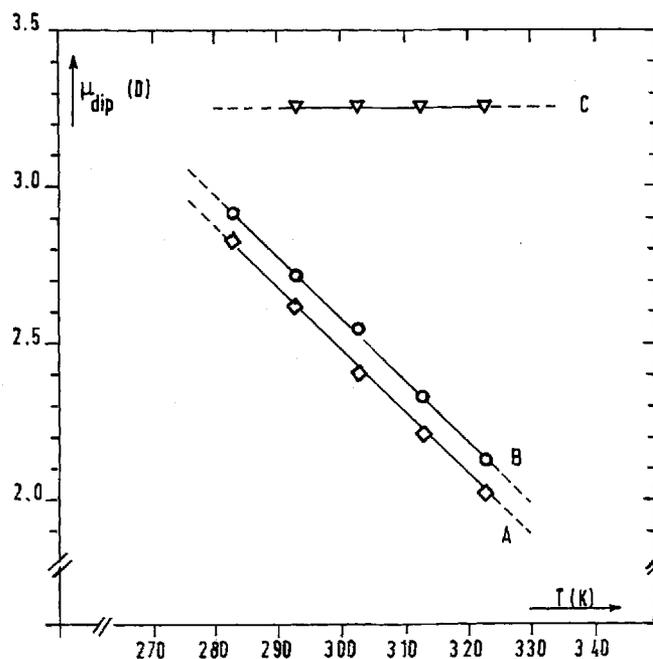


Abb. 3 Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TEP}$ (A), $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ (B) und $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ (C)

Wir danken Herrn Professor Dr. J. I. Kim für das kritische Durchlesen des Manuskriptes und seine wertvollen Hinweise. Herrn Prof. Dr. P. Fulde und Herrn Prof. Dr. Ederer danken wir für ihre Hilfe bei der Diskussion der Ergebnisse. Dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung von Personal- und Sachmitteln.

References

- [1] F. Baumgärtner, H. Philipp, „Die Wiederaufarbeitung von Uran-Plutonium-Kernbrennstoffen“, Fortschritte der chem. Forschung, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1969, S. 712–774
- [2] T. V. Healy, H. A. C. McKay, Recueil Trans. Chim. Pays Bas 75 (1956) 730
- [3] T. V. Healy, H. A. C. McKay, Trans. Farad. Soc. 52 (1956) 633
- [4] T. V. Healy, J. Kennedy, J. Inorg. Nucl. Chem. 10 (1959) 128
- [5] J. E. Flemming, H. Lynton, Chem. Ind. 1959, 1409; *ibid* 1959, 1415
- [6] J. H. Burns, G. M. Brown, Acta Crystallogr. C41 (1985) 1446
- [7] G. Agostini, G. Giacometti, D. A. Clemente, M. Vincenzini, Inorg. Chim. Acta 62 (1982) 237

- [8] *J. H. Burns*, Inorg. Chem. **20** (1981) 3868
- [9] *N. W. Alcock, M. M. Roberts, D. Brown*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1982**, 25
- [10] *J. Michalczyk, J. Hurwic*, Nukleonika **6** (1961) 503
- [11] Gaschromatographische Analysen wurden von der Arbeitsgruppe *Dr. L. Stieglitz*, IHCH durchgeführt
- [12] **II** konnte durch Reaktion von Uranylinitrat mit reinem Diethylphosphorsäureester in guter Ausbeute erhalten werden
- [13] STRUCSY, Structure System Programme Package, Fa. Stoc, Darmstadt, 1984
- [14] *G. M. Sheldrick*, SHELXTL-Programm, Universität Göttingen 1983
- [15] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, GB, 1974
- [16] *W. W. Shulz, J. D. Navratil*, Science and Technology of Tributylphosphate, Vol. I, CRC-Press Inc., Boca Raton, Florida, USA, 1984
- [17] *H. Waeske, R. Mitzner*, Z. Chem. **19** (1979) 379
- [18] *G. K. Estok, W. W. Wendlandt*, J. Amer. Chem. Soc. **77** (1955) 4667
- [19] *J. Michalczyk*, Nucleonica **8** (1963) 237
- [20] *V. A. Lanin, Yu A. Dyadin, N. I. Yakovleva, Z. N. Mironova, I. I. Yakovlev*, Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. **3** (1970) 159
- [21] *Dj. M. Petkovic, B. A. Kezele, D. R. Rajic*, J. Phys. Chem. **77** (1973) 922
- [22] *C. P. Smith*, Dielectric Constant and Molecular Structure, in: The chemical Catalog Company Inc., Amer. Chem. Soc., New York 1931, Seite 117
- [23] *B. Kanellakopulos, R. Maier, C. Apostolidis, X. Zhang*, Veröffentlichung in Vorbereitung
- [24] *N. E. Hill*, Dielectric Properties and Molecular Behaviour; R. van Nostrand Inc., New York (1969)
- [25] *W. Liptay, W. Strohmeier, H. Hellmann*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **86** (1964) 91
- [26] *W. Strohmeier, H. Hellmann*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **68** (1964) 481
- [27] *W. Strohmeier, H. Hellmann*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **69** (1965) 178

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. B. Kanellakopulos, E. Dornberger, Dr. R. Maier
Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum
Postfach 3640
W-7500 Karlsruhe

Dr. B. Nuber, Dr. H.-G. Stämmler
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270
W-6900 Heidelberg