

Die Kristallstruktur des β -Tetrakis- (acetylacetonato)-uran(IV)

HEINZ TITZE

*Institut für Anorganische Chemie und Institut für Kernchemie der Chalmersschen
Technischen Hochschule und der Kgl. Universität Göteborg,
Postbox, S-402 20 Göteborg 5, Schweden*

The crystal structure of β -tetrakis-(acetylacetonato)-uranium(IV) has been determined by X-ray methods. The unit cell is monoclinic (space group $C2/c$), with lattice parameters: $a=22.021 \text{ \AA}$, $b=8.390 \text{ \AA}$, $c=14.486 \text{ \AA}$, $\beta=115.72^\circ$ and $Z=4$. A total of 934 independent structure factors has been used for the analysis. The structure has been solved on the basis of the isomorphous cerium compound. The refinement of the atomic positions and anisotropic temperature parameters by the least squares method has given a value of 0.088 for the R -factor. The uranium atom is coordinated by 8 oxygen atoms in the form of an Archimedean antiprism. The mean of the uranium-oxygen distances is 2.32 \AA with a standard deviation $\pm 0.03 \text{ \AA}$. The acetylacetonate rings are bent about a line joining the oxygen atoms. For ligand 1 the angle is 59° and for ligand 2 it is 14° .

In einer vorangegangenen Veröffentlichung¹ wurde die Synthese und dreidimensionale Kristallstrukturbestimmung von β -Tetrakis(acetylacetonato)-cer(IV) beschrieben. Im Folgenden wird der Acetylacetonatrest verkürzt mit A bezeichnet (z.B. CeA_4). Das eigentliche Ziel der Untersuchungen ist die Strukturbestimmung von Acetylacetonaten einiger Lanthaniden, Aktiniden und Transuranen. Da die Dominanz der schweren Zentralatome in den Komplexen gegenüber Sauerstoff und Kohlenstoff bei der Röntgendiffraktion Schwierigkeiten ergeben kann, wurden diese Untersuchungen mit dem Cerkomplex begonnen.

Aus der Literatur war mir bei Start der Untersuchungen über die Existenz einer β -Phase von CeA_4 und UA_4 nichts bekannt. Über die Auffindung der letzteren Phase habe ich kurz berichtet.¹ Die hier vorgelegte Arbeit behandelt die Synthese und dreidimensionale Strukturbestimmung von β - UA_4 .

EXPERIMENTELLES

Zur Reduktion von UO_4^{4+} zu U^{4+} diente die Methode von Kohlschütter und Rossi,² die in salzsaurer Lösung Natriumdithionit als Reduktionsmittel verwenden. Die dunkelgrüne Lösung wurde hierauf mit einem Überschuss an Acetylaceton versetzt und mit verdünnter Ammoniaklösung stufenweise neutralisiert. Die Bildung des organischen Komplexes konnte mit zunehmenden Ammoniakzusatz durch Farbänderung der Lösung nach gelbolivgrün hin leicht verfolgt werden. Allmählich schieden sich abgeplattete, olivgrüne Nadeln der β -Phase von UA_4 ab, da deren Löslichkeit in Wasser, im Gegensatz zu vielen organischen Lösungsmitteln, ziemlich begrenzt ist. Nach Abfiltrieren von der Mutterlauge und Auswaschen mit eiskaltem Wasser wurden die Kristalle im Vakuumexsikkator über Blaugel getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Diäthyläther können reine Kristalle unterschiedlicher Grösse erhalten werden, die sich in ihrem Habitus nicht von der entsprechenden CeA_4 -Phase unterscheiden.

Von geeigneten Einkristallen wurden mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen aller entdeckbarer Schichtlinien unter Verwendung der Mehrfachfilmtechnik vorgenommen. Die Abmessungen der Kristalle wurden mit einem Mikroskop bestimmt um später eine Absorptionskorrektur durchführen zu können. Die erhaltenen Reflexkoordinaten wurden auf Polkoordinatenpapier übertragen und anschliessend indiziert. Durch visuelle Schätzung gegen einen Vergleichsmaassstab, der mittels des gleichen Kristalles hergestellt worden war, wurden die relativen Intensitäten der Reflexe ermittelt.

DIE GITTERKONSTANTEN UND DIE RAUMGRUPPE

In Übereinstimmung mit $\beta\text{-CeA}_4$, liegt eine monokline Elementarzelle vor. Für die vorhandenen Reflexe gelten folgende systematische Bedingungen:

$$\begin{aligned} hkl: h+k &= 2n \\ h0l: l &= 2n \quad (h = 2n) \\ 0k0: (k &= 2n) \end{aligned}$$

Damit ist die Raumgruppe Nr. 15 $C2/c$ gegeben.

Pulverphotogramme mit getrocknetem Kaliumchlorid als Eichsubstanz wurden in einer Guinierkamera bei 23°C aufgenommen. Mit preliminären Achsenlängen, die aus Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen errechnet worden waren und vermessenen $\sin^2\theta$ -Werten vom Pulverdiffraktionsmuster wurde die Verfeinerung der Gitterkonstanten mit der Rechenanlage IBM 360/50 unter Verwendung des Programmes von Lindquist und Wengelin³ durchgeführt. Die Tabelle 1 enthält die Pulverdiffraktionsdaten. Es wurden folgende Gitterkonstanten erhalten:

$$a = 22,021 \pm 0,008 \text{ \AA}, \quad b = 8,390 \pm 0,001 \text{ \AA}, \quad c = 14,486 \pm 0,002 \text{ \AA}, \quad \beta = 115,72 \pm 0,01^\circ, \quad V = 2,411 \text{ \AA}^3.$$

STRUKTURBESTIMMUNG UND VERFEINERUNG

Das für die Strukturbestimmung benützte Reflexmaterial bestand aus den Schichten $h0l-h6l$ mit einer Gesamtzahl von 934 unabhängigen Reflexen. Mit den geschätzten Intensitäten wurden Strukturaktoren ohne und mit Absorptionskorrektur nach dem Programm DATAP2⁴ mittels der Rechenanlage IBM 360/50 berechnet. Hierauf konnte direkt unter Verwendung der Atomlagen von $\beta\text{-CeA}_4$ eine Verfeinerung nach der Methode der kleinsten

Tabelle 1. Pulverdiffraktionsdaten von β -UA₄ mit CuK α -Strahlung aufgenommen. λ (CuK α)=1,54050 Å.

<i>HKL</i>	10 ⁵ sin ² θ beob.	10 ⁵ sin ² θ ber.	<i>F</i> ber.	<i>I</i> beob.
2 0 0	610	603	—	st
1 1 0	991	993	—	s st
-2 0 2	1202	1201	424	st
0 0 2	1393	1393	347	st
3 1 0	2205	2199	290	st
-3 1 2	2400	2400	308	st
-3 1 3	3543	3544	146	s
0 2 1	3713	3719	161	m
-2 2 0	3981	3974	136	s
-2 0 4	4591	4585	490	st
1 1 3	4729	4725	156	s
3 1 2	4790	4785	294	m
-3 1 4	5387	5386	309	m
0 0 4	5575	5573	329	m
-2 2 3	5918	5916	158	s
-7 1 3	7190	7187	143	s
1 1 4	7363	7362	223	s
-3 1 5	7928	7925	124	s
2 2 3	8304	8302	184	s
0 2 4	8951	8944	194	s
-3 3 3	10290	10287	260	s
4 0 4	11169	11166	260	s
-4 2 6	13557	13550	204	s
3 3 3	13862	13865	246	s
2 4 1	14837	14833	281	s
4 0 6	19724	19723	205	s

s st = sehr stark, st=stark, m=mittelstark und s=schwach

Fehlerquadrate mit isotropen Temperaturfaktoren nach dem Vollmatrizenprogramm LALS⁴ durchgeführt werden. Die vier Uranatome liegen in 4*e*, während sämtliche Sauerstoff- und Kohlenstoffatome sich in 8*f* der Raumgruppe *C2/c* befinden. Die Atomformfaktoren für Uran wurden einer Veröffentlichung von Cromer und Waber⁵ entnommen. Der Unzuverlässigkeitsindex $R = (\sum |F_{\text{beob}}(hkl)| - F_{\text{ber}}(hkl)|) / \sum |F_{\text{beob}}(hkl)|$ betrug nach zwei Zyklen 0,122 vor der Absorptionskorrektur und 0,102 nach der Absorptionskorrektur. Schliesslich wurde durch eine Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren und Korrektur für anormale Dispersion der endgültige Unzuverlässigkeitsindex 0,088 erreicht. In Tabelle 2 sind die Atomlagen und die thermischen Parameter mit den Standardabweichungen zusammengestellt. Die Tabelle 3 enthält die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren.

DISKUSSION DER STRUKTUR UND VERGLEICH MIT DEN ANDEREN β -PHASEN

Die Atomabstände und Winkel samt Standardabweichungen für beide Ligandringe sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Reihenfolge bei der Bezeichnung der Sauerstoff- und Kohlenstoffatome ist aus Abb. 1a ersichtlich.

Table 2. Atomlagen und anisotrope thermische Parameter mit Standardabweichungen (in Klammern) für $\beta\text{-UA}_4$. Der Temperaturfaktor wird durch $-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + hk\beta_{12} + hl\beta_{13} + kl\beta_{23})$ ausgedrückt.

Atom	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
U	0,0	0,9434(2)	0,25	0,0018(0)	0,0108(4)	0,0042(1)	0,0	0,0016(1)	β_{23}
O1	0,064(2)	0,712(4)	0,237(3)	0,008(2)	0,026(7)	0,012(3)	-0,026(6)	0,011(4)	0,0
O2	0,111(1)	0,018(3)	0,296(2)	0,003(1)	0,014(5)	0,007(2)	0,008(3)	0,000(2)	-0,028(8)
C1	0,146(3)	0,494(6)	0,297(5)	0,005(2)	0,014(10)	0,024(8)	0,015(7)	0,008(7)	0,005(4)
C2	0,124(2)	0,673(9)	0,290(4)	0,002(1)	0,047(17)	0,010(4)	-0,003(8)	0,000(4)	0,001(13)
C3	0,173(2)	0,771(6)	0,340(5)	0,004(2)	0,015(10)	0,017(6)	0,001(6)	0,000(4)	-0,012(14)
C4	0,172(2)	0,963(9)	0,351(4)	0,003(1)	0,068(23)	0,013(5)	-0,010(9)	0,006(5)	0,005(11)
C5	0,227(3)	0,069(10)	0,402(6)	0,004(2)	0,073(26)	0,024(8)	-0,008(13)	0,004(4)	0,020(18)
O3	0,050(1)	0,850(3)	0,419(2)	0,004(1)	0,008(4)	0,009(2)	-0,002(3)	0,014(7)	0,027(23)
O4	0,011(2)	0,139(3)	0,353(3)	0,004(1)	0,014(5)	0,016(3)	0,008(3)	0,004(2)	-0,004(5)
C6	0,128(3)	0,796(7)	0,595(3)	0,007(2)	0,028(11)	0,007(3)	0,009(8)	0,013(3)	0,011(6)
C7	0,084(3)	0,911(6)	0,504(3)	0,006(2)	0,021(11)	0,007(3)	0,003(7)	0,007(5)	0,006(10)
C8	0,092(3)	0,084(7)	0,522(5)	0,006(2)	0,023(14)	0,015(5)	-0,009(8)	0,007(4)	-0,004(9)
C9	0,052(3)	0,174(8)	0,451(4)	0,004(1)	0,050(17)	0,007(4)	0,018(9)	0,009(6)	-0,017(14)
C10	0,049(4)	0,361(5)	0,471(5)	0,017(5)	-0,006(7)	0,020(6)	0,006(8)	0,005(4)	0,019(14)
								0,019(9)	-0,012(9)

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren für β -UA₄. (Die Spalten sind: h , $|F_{\text{beob}}|$ und $|F_{\text{ber}}|$).

Table with multiple columns of numerical data representing observed and calculated structure factors for beta-UA4. The table is organized into several sections based on h-k-l indices, such as H 0-14, H 0 0, H 1-1, H 2-6, H 2-11, H 2-12, H 2-13, H 2-14, H 2-15, H 2-16, H 2-17, H 2-18, H 2-19, H 2-20, H 2-21, H 2-22, H 2-23, H 2-24, H 2-25, H 2-26, H 2-27, H 2-28, H 2-29, H 2-30, H 2-31, H 2-32, H 2-33, H 2-34, H 2-35, H 2-36, H 2-37, H 2-38, H 2-39, H 2-40, H 2-41, H 2-42, H 2-43, H 2-44, H 2-45, H 2-46, H 2-47, H 2-48, H 2-49, H 2-50, H 2-51, H 2-52, H 2-53, H 2-54, H 2-55, H 2-56, H 2-57, H 2-58, H 2-59, H 2-60, H 2-61, H 2-62, H 2-63, H 2-64, H 2-65, H 2-66, H 2-67, H 2-68, H 2-69, H 2-70, H 2-71, H 2-72, H 2-73, H 2-74, H 2-75, H 2-76, H 2-77, H 2-78, H 2-79, H 2-80, H 2-81, H 2-82, H 2-83, H 2-84, H 2-85, H 2-86, H 2-87, H 2-88, H 2-89, H 2-90, H 2-91, H 2-92, H 2-93, H 2-94, H 2-95, H 2-96, H 2-97, H 2-98, H 2-99, H 2-100. Each section contains columns for h, |F_obs|, and |F_calc|.

Tabelle 3. Fortsetzung.

-1	108	-120	-2	148	-139	-10	129	130	1	125	-116	7	131	-89	13	92	-89	H 6 -4	-12	64	-75
1	155	-144	0	173	-154	-8	144	139	3	110	-108	5	78	-70	15	79	-68	-10	65	-87	
3	60	-53	2	156	-152	-6	179	159	5	100	-103	11	70	-63				-8	78	-84	
5	57	47	4	149	-146	-4	205	201	7	96	-95							-6	121	-85	
7	51	38	6	126	-122	-2	202	224	9	90	-91							-4	159	-114	
9	68	-51	8	123	-114	0	215	232	11	89	-86	-13	H 5 -3	73	8	59	58	-2	167	-133	
17	64	-47	10	133	-125	4	206	233	13	78	-80	-11	100	95				-2	157	-129	
			12	126	-133	6	182	180					101	99				4	176	-139	
			14	134	-113	8	182	177					95	96				6	162	-137	
			16	102	-104	10	178	173					162	156				8	115	-114	
			18	130	-89	12	193	169					179	184				10	87	-91	
						14	148	151					151	159				12	78	-93	
						16	121	127					127	148				14	67	-76	
						18	98	104					129	141				16	61	-64	
						20	73	73					132	143							
						22	73	73					139	140							
						24	67	-74					99	100							
						26	126	112					110	102							
						28	121	102					114	132							
						30	79	89					122	121							
						32	81	88					81	89							
						34	81	86					91	130							
						36	102	113					102	113							
						38	102	116					102	116							
						40	126	129					114	132							
						42	121	102					115	94							
						44	79	89					85	89							
						46	81	88					81	88							
						48	81	86					81	86							
						50	91	130					91	130							
						52	102	113					102	113							
						54	102	116					102	116							
						56	126	129					114	132							
						58	121	102					115	94							
						60	79	89					85	89							
						62	81	88					81	88							
						64	81	86					81	86							
						66	91	130					91	130							
						68	102	113					102	113							
						70	102	116					102	116							
						72	126	129					114	132							
						74	121	102					115	94							
						76	79	89					85	89							
						78	81	88					81	88							
						80	81	86					81	86							
						82	91	130					91	130							
						84	102	113					102	113							
						86	102	116					102	116							
						88	126	129					114	132							
						90	121	102					115	94							
						92	79	89					85	89							
						94	81	88					81	88							
						96	81	86					81	86							
						98	91	130					91	130							
						100	102	113					102	113							
						102	102	116					102	116							
						104	126	129					114	132							
						106	121	102					115	94							
						108	79	89					85	89							
						110	81	88					81	88							
						112	81	86					81	86							
						114	91	130					91	130							
						116	102	113					102	113							
						118	102	116					102	116							
						120	126	129					114	132							
						122	121	102					115	94							
						124	79	89					85	89							
						126	81	88					81	88							
						128	81	86					81	86							
						130	91	130					91	130							
						132	102	113					102	113							
						134	102	116					102	116							
						136	126	129					114	132							
						138	121	102					115	94							
						140	79	89					85	89							
						142	81	88					81	88							
						144	81	86					81	86							
						146	91	130					91	130							
						148	102	113					102	113							
						150	102	116					102	116							
						152	126	129					114	132							
						154	121	102					115	94							
						156	79	89					85	89							
						158	81	88					81	88							
						160	81	86					81	86							
						162	91	130					91	130							
						164	102	113					102	113							
						166	102	116					102	116							
						168	126	129					114	132							
						170	121	102					115	94							
						172	79	89					85	89							
						174	81	88					81	88							
						176	81	86					81	86							
						178	91	130					91	130							
						180	102	113					102	113							
						182	102	116					102	116							
						184	126	129					114	132							
						186	121	102					115	94							
						188	79	89					85	89							
						190	81	88					81	88							
						192	81	86					81	86							
						194	91	130					91	130							
						196	102	113					102	113							
						198	102	116					102	116							
						200	126	129					114	132							
						202	121	102					115	94							
						204	79	89					85	89							
						206	81														

Tabelle 4. Abstände (Å) und Winkel (°) mit Standardabweichungen für beide Liganden.

Ligand 1		Ligand 2	
U—O1	2,37 ± 0,04	U—O3	2,31 ± 0,03
U—O2	2,33 ± 0,03	U—O4	2,23 ± 0,03
O1—C2	1,24 ± 0,06	O3—C7	1,24 ± 0,05
O2—C4	1,30 ± 0,06	O4—C9	1,34 ± 0,06
C2—C3	1,30 ± 0,08	C7—C8	1,47 ± 0,07
C4—C3	1,61 ± 0,09	C9—C8	1,27 ± 0,08
C2—C1	1,56 ± 0,09	C7—C6	1,57 ± 0,07
C4—C5	1,42 ± 0,09	C9—C10	1,59 ± 0,07
O1—O2	2,76 ± 0,04	O3—O4	2,61 ± 0,04
O1—U—O2	71,6 ± 1,1	O3—U—O4	70,2 ± 1,0
U—O1—C2	131,2 ± 3,8	U—O3—C7	137,1 ± 2,6
U—O2—C4	136,8 ± 3,5	U—O4—C9	135,0 ± 3,3
O1—C2—C3	125,0 ± 6,4	O3—C7—C8	123,9 ± 4,2
O2—C4—C3	110,1 ± 4,6	O4—C9—C8	129,7 ± 6,0
C2—C3—C4	130,0 ± 4,8	C7—C8—C9	116,7 ± 5,4
O1—C2—C1	120,1 ± 5,3	O3—C7—C6	117,6 ± 4,0
O2—C4—C5	120,8 ± 6,6	O4—C9—C10	109,8 ± 4,0
C1—C2—C3	114,8 ± 4,7	C6—C7—C8	118,0 ± 4,1
C3—C4—C5	128,9 ± 5,2	C8—C9—C10	120,3 ± 4,7

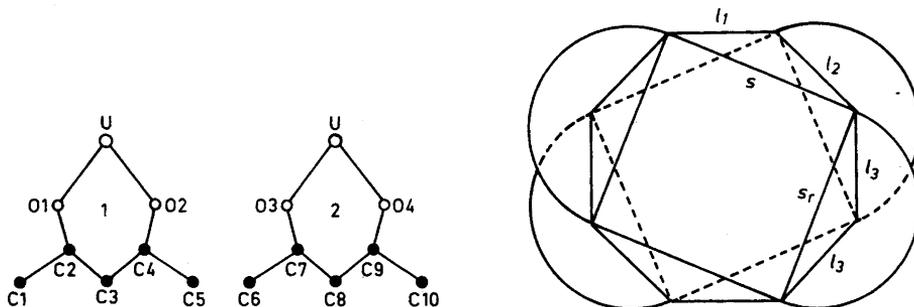


Abb. 1a. Bezeichnung der Atome in den beiden Ligandrings. 1b. Archimedisches Antiprisma mit Kantenbezeichnung. Die Halbkreise geben die Lage der Liganden an.

den beiden Ligandrings für β -UA₄ untereinander vergleicht. Hierbei kann man von den bekannten Werten für die C—C-Bindung mit 1,53–1,54 Å, für die C=C mit 1,334 Å und für Benzol mit 1,397 Å⁷ ausgehen. Man könnte nun die Bindung C2—C3 mit 1,30 Å und die von C9—C8 mit 1,28 Å einer Doppelbindung gleichsetzen. Die benachbarten Kohlenstoffbindungen, nämlich C4—C3 mit 1,63 Å und C7—C8 mit 1,49 Å, liessen sich als Einfachbindungen einstufen. Zieht man aber die relativ grossen Standardabweichungen für diese Bindungen in Betracht (0,08–0,09 Å) so sieht man ein, dass dieser Formulierung die nötige Beweiskraft fehlt. Es lässt sich nur mit Sicherheit sagen, dass die beiden Bindungsabstände für die drei Kohlenstoffatome in den Ligand-

ringen verschieden sind. Diese unterschiedlichen Bindungsabstände ziehen entsprechende Schwankungen der Winkel mit sich, wie man in Tabelle 4 sehen kann. Bei $\beta\text{-ZrA}_4$ und $\beta\text{-CeA}_4$ liegen die Kohlenstoffabstände in den Ligandringen innerhalb der Standardabweichungen. Diese Abstände liegen zwischen Einfach- und Doppelbindung. Für $\beta\text{-ZrA}_4$ wurde praktisch der gleiche Wert wie für Benzol, nämlich $1,399 \text{ \AA}$ gefunden. Die vier Methylkohlenstoffatome liegen im Rahmen der Abweichungen mit einem Mittelwert von $1,54 \text{ \AA}$ innerhalb des C—C-Bindungsabstandes.

Tabelle 5. Abstände (\AA) im Antiprisma.

	$\beta\text{-UA}_4$	$\beta\text{-CeA}_4$
s_r	$2,68 \pm 0,04$	$2,71 \pm 0,05$
s	$2,80 \pm 0,04$	$2,79 \pm 0,06^*$
l_1	$2,91 \pm 0,07$	$2,93 \pm 0,05$
l_2	$2,85 \pm 0,04$	$2,79 \pm 0,06$
l_3	$3,00 \pm 0,04$	$2,99 \pm 0,05$

* wurde in *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) S. 406 versehentlich mit $2,92 \pm 0,06 \text{ \AA}$ angegeben.

Die erhaltenen Abmessungen für das Antiprisma stimmen gut mit denen für $\beta\text{-CeA}_4$ überein (siehe Tabelle 5 und Abb. 1b). Ein Ergebnis, dass auf Grund des gleichen Abstandes Sauerstoff—Zentralatom und dem nahezu gleichen Winkel im Liganden O—Me—O für beide Phasen zu erwarten war. Eine weitere Folge hiervon ist, dass das Elementarzellenvolumen für beide Phasen nur sehr wenig voneinander abweicht. Im Gegensatz hierzu zeigt $\beta\text{-ZrA}_4$ ein absehwert geringeres Elementarzellenvolumen. Mit Rücksicht darauf, dass die Zellparameter für $\beta\text{-ZrA}_4$ aus Weissenbergaufnahmen berechnet wurden, erschien eine genauere Bestimmung notwendig. Daher wurden Pulverphotogramme von $\beta\text{-ZrA}_4$ in einer Guinierkamera aufgenommen und im übrigen wie auf Seite 406 für $\beta\text{-UA}_4$ beschrieben, verfahren. Die Gitterparameter mit den Standardabweichungen für alle drei Phasen sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Das kleinere Elementarzellenvolumen von $\beta\text{-ZrA}_4$ wird

Tabelle 6. Die Zellparameter von β -Acetylacetonaten mit Standardabweichungen in Klammern.

	a	b	c	β	V
ZrA_4	$21,671(3) \text{ \AA}$	$8,3632(7) \text{ \AA}$	$14,118(2) \text{ \AA}$	$116,672(9)^\circ$	2286 \AA^3
CeA_4	$22,006(6) \text{ \AA}$	$8,378(2) \text{ \AA}$	$14,371(4) \text{ \AA}$	$115,78(3)^\circ$	2386 \AA^3
UA_4	$22,021(8) \text{ \AA}$	$8,390(1) \text{ \AA}$	$14,486(2) \text{ \AA}$	$115,72(1)^\circ$	2411 \AA^3

durch kürzere a und c Parameter und einen grösseren monoklinen Winkel bedingt, wogegen sich die b Parameter von allen drei Phasen nur sehr wenig voneinander unterscheiden. Über die Sauerstoffkoordination der drei β -Phasen lässt sich zusammenfassend sagen: Bei $\beta\text{-ZrA}_4$ zeigt sie geringere Abweichungen vom Antiprisma als bei $\beta\text{-CeA}_4$ und $\beta\text{-UA}_4$, wo die von den Liganden umspannte

Seite des „Quadrates“ verkürzt ist. Andererseits ergaben Berechnungen, dass die beiden „Quadrate“ in allen drei Realstrukturen, wie für ein Antiprisma gefordert, parallel sind. Gefundene Winkel: Für β -ZrA₄=0,0°, für β -CeA₄=0,4° und für β -UA₄=2,0°. Desgleichen war eine signifikante Abweichung der Sauerstoffatome von einer durch das „Quadrat“ gelegten Ebene nicht erhalten worden. Der beginnende Übergang in ein Dodekaeder ist also nicht zu konstatieren, da hierbei zwei Sauerstoffatome aus der Ebene herausfallen müssten.

Bereits bei der Diskussion der Struktur von β -CeA₄,¹ wurde die unterschiedliche Ligandabwinkelung behandelt. Hierunter ist die Abwinkelung der Ligandringe um eine gedachte Verbindungslinie Sauerstoff-Sauerstoff zu verstehen. Eine solche Abwinkelung wurde auch bei β -UA₄ festgestellt. Die weitgehende Übereinstimmung der Atomlagen für alle drei Phasen, lässt erwarten, dass in allen Fällen diese Abwinkelung gleich gross, oder nahezu gleich gross sein muss. Mit Hilfe der für β -ZrA₄ bestimmten Zellparameter und den von Silverton und Hoard⁶ gegebenen Atomlagen wurde die Abwinkelung auch für diese Phase berechnet. Genannte Autoren gaben eine Abwinkelung von 22,6° für beide Liganden an. Die Resultate für alle drei Phasen sind in Tabelle 7 enthalten. Indikationen für eine ungleiche Abwinkelung der beiden Liganden

Tabelle 7. Ligandabwinkelung der β -Acetylacetonate.

Komplex	Ligand 1	Ligand 2
	Abwinkelung (°)	
ZrA ₄	56	16
CeA ₄	53	17
UA ₄	59	14
	Winkelsumme (°)	
ZrA ₄	710,2	711,5
CeA ₄	708,5	710,7
UA ₄	704,7	712,6
	Ligandlänge (Å)	
ZrA ₄	3,595	3,609
CeA ₄	3,78	3,82
UA ₄	3,68	3,78

gehen auch aus folgenden Erwägungen hervor. Für einen vollständig ebenen Ligandring muss die Winkelsumme 720° betragen. Je stärker der Ligand abgewinkelt wird, desto geringer wird diese Summe werden, wobei gleichzeitig das dem Zentralatom gegenüberliegende Kohlenstoffatom (C3, resp. C8) näher kommt. In allen Fällen wird dies hier bestätigt. Die Daten hierüber sind ebenfalls in Tabelle 7 enthalten. Ligandabwinkelungen sind im übrigen bei Acetylacetonaten nicht ungewöhnlich. So z.B. beim CoA₂·2H₂O⁸ und beim VOA₂,⁹ wobei allerdings das Ausmass der Abwinkelung nicht angegeben war. Um den Einfluss der Ligandabwinkelung auf die Gestalt eines Moleküls im Kristall zu veranschaulichen, ist in Abb. 2 die Projektion eines Moleküls auf *ac* gegeben. Durch die Abwinkelung je zweier Liganden zueinander erhält das Molekül eine

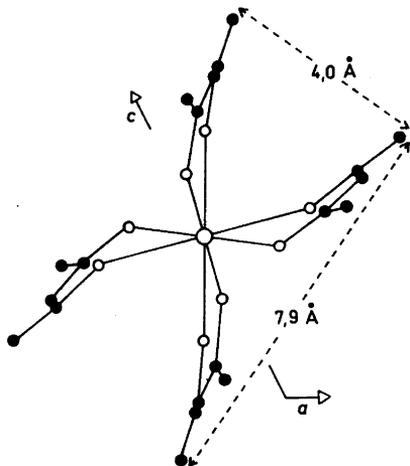


Abb. 2. Projektion eines Moleküls auf ac .
(○ Uran, ○ Sauerstoff und ● Kohlenstoff).

langgestreckte Form. In der Projektion entspricht die grösste Breite ungefähr der halben Länge.

Die einzige aus der Literatur bekannte Strukturanalyse einer α -Phase stammt von Matkovic und Grdenic.¹⁰ Diese Untersuchung betrifft CeA_4 und wurde mit dem Reflexmaterial zweier Projektionen, nämlich $h0l$ und $0kl$, mit einer Gesamtzahl von 267 Reflexen durchgeführt. Laut Angaben der Autoren sind alle vier Ligandringe eben. Das Elementarzellvolumen unterscheidet sich nur wenig von dem für β - CeA_4 gefundenen. Mit den für die β -Phasen erhaltenen Resultaten lassen sich ebene Ligandringe für die α -Phase nicht erwarten. Zur vollständigen Klarlegung und Komplettierung dieser Struktur wurde von mir mit den Weissenbergaufnahmen begonnen.

Der Verfasser dankt dem *Schwedischen Naturwissenschaftlichen Forschungsrat* für die Bereitstellung von finanziellen Mitteln (Kontrakt Nr. 2527). Dem Vorstand des Institutes für Anorganische Chemie Prof. Georg Lundgren und dem Vorstand des Institutes für Kernchemie Prof. Jan Rydberg sei hier für ihr grosses Interesse an der Arbeit und für die wertvolle Kritik herzlichst gedankt.

LITERATUR

1. Titze, H. *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 399.
2. Kohlschütter und Rossi. *Ber.* **34** (1901) 1472.
3. Lindquist, O. und Wengelin, F. *Arkiv Kemi* **28** (1967) 179.
4. Am hiesigen Institut modifiziert; DATAP 2 von Coppens, P., Leiserowitz, L. und Rabinovich, D., LALS von Gantzel, P., Sparks, R. und Trueblood, K., und DISTAN von Zalkin, A.
5. Cromer, D. T. und Waber, J. T. *Acta Cryst.* **18** (1965) 104.
6. Silvertown, J. V. und Hoard, J. T. *Inorg. Chem.* **2** (1963) 243.
7. Pauling, L. *Die Natur der chemischen Bindung*, Zweite Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1964.
8. Bullen, G. J. *Acta Cryst.* **12** (1959) 703.
9. Dodge, R. P., Templeton, D. H. und Zalkin, A. *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 55.
10. Matkovic, B. und Grdenic, D. *Acta Cryst.* **16** (1963) 456.

Eingegangen am 8. Juli 1969.

Acta Chem. Scand. **24** (1970) No. 2