

Die Kristallstruktur des  $\beta$ -Tetrakis(acetylacetonato)-cer(IV)

HEINZ TITZE

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

The crystal structure of  $\beta$ -tetrakis(acetylacetonato)cerium(IV) has been determined by X-ray methods. The unit cell is monoclinic (space group  $C2/c$ ), with lattice parameters:  $a=22.006 \text{ \AA}$ ,  $b=8.378 \text{ \AA}$ ,  $c=14.370 \text{ \AA}$ ,  $\beta=115.78^\circ$  and  $Z=4$ . A total of 892 independent structure factors has been used for the analysis. The structure has been solved on the basis of three-dimensional Fourier syntheses. The refinement of the atomic positions and anisotropic temperature parameters by the least squares method has given a value of 0.093 for the  $R$  factor. The cerium atom is coordinated by 8 oxygen atoms in the form of an Archimedian antiprism. The cerium-oxygen distances are  $2.32 \text{ \AA}$  with the standard deviation  $\pm 0.04 \text{ \AA}$ .

Die Herstellung von Tetrakis(acetylacetonato)-cer(IV) wurde von Job und Goissedet<sup>1</sup> 1913 beschrieben. In den letzten zehn Jahren sind mehrere kristallographische Untersuchungen bekannt geworden, die Acetylacetonate vierwertiger Übergangsmetalle betreffen. In Tabelle 1 sind die bisher veröffent-

Tabelle 1.

Komplex	$\alpha$ -Modifikation	$\beta$ -Modifikation
ZrA <sub>4</sub>	unbekannt	Strukturanalyse Silverton und Hoard <sup>2</sup>
HfA <sub>4</sub>	unbekannt	Gitterkonstanten Silverton und Hoard <sup>2</sup>
CeA <sub>4</sub>	Strukturanalyse Matkovic und Grdenic <sup>3</sup>	unbekannt
ThA <sub>4</sub>	Gitterkonstanten Grdenic und Matkovic <sup>4</sup>	Gitterkonstanten Grdenic und Matkovic <sup>5</sup>
UA <sub>4</sub>	Gitterkonstanten Grdenic und Matkovic <sup>5</sup>	unbekannt
PuA <sub>4</sub>	unbekannt	unbekannt

A = Acetylacetonat

lichten Arbeiten zusammengestellt. Es existieren zwei dimorphe Reihen dieser Komplexe, wobei es sich innerhalb jeder Reihe um isomorphe Phasen handelt.

In der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung und die dreidimensionale Röntgen-Kristallstrukturbestimmung der  $\beta$ -Modifikation von Tetrakis(acetylacetonato)-cer(IV) beschrieben.

## EXPERIMENTELLES

Die Herstellung des Cerkomplexes erfolgte nach Job und Goissedet<sup>1</sup> durch Zusatz von Acetylaceton zu einer wässrigen Suspension von frischgefälltem Cer(III)hydroxid unter Luftzutritt. Zur Aufnahme des hierbei gebildeten Komplexes wurde Benzol als organische Phase zugesetzt. Durch intensive Durchmischung des gesamten Systemes mit Hilfe eines Magnetrührwerkes, ging die Bildung des Komplexes innerhalb einiger Stunden von statten und konnte durch die Farbvertiefung der organischen Phase nach rotbraun

Tabelle 2. Pulverdiffraktionsdaten von  $\beta$ -CeA<sub>4</sub> mit CuK $\alpha$ -Strahlung aufgenommen.  $\lambda(\text{CuK}\alpha_1)=1,54050 \text{ \AA}$ .

<i>H K L</i>	$10^6 \sin^2 \theta$ beob.	$10^6 \sin^2 \theta$ ber.	<i>F</i> <sub>ber.</sub>	<i>I</i> <sub>beob.</sub>
2 0 0	595	604	—	s st
1 1 0	997	996	—	s st
—1 1 1	1151	1149	—	st
—2 0 2	1217	1217	287	st
0 0 2	1418	1417	218	st
1 1 1	1557	1552	—	s
—1 1 2	2014	2011	188	st
3 1 0	2205	2205	175	m
—3 1 2	2413	2415	190	st
—1 1 3	3577	3581	220	st
—5 1 2	4022	4027	259	st
—6 0 2	4430	4441	375	st
—2 0 4	4657	4663	355	st
—3 1 4	5446	5459	198	st
0 0 4	5664	5669	221	m
—1 1 4	5859	5860	148	s
—6 0 4	6278	6278	151	s
—4 2 3	6573	6572	121	s
—7 1 2	6851	6848	207	s
—7 1 1	7203	7194	—	s
—8 0 2	7864	7867	267	s
—2 2 4	8054	8044	166	s
—4 2 4	8259	8247	129	s
8 0 0	9671	9670	143	s
—3 3 3	10347	10345	161	s
—2 2 5	10836	10831	143	s
—2 0 6	10953	10945	235	s
—3 1 6	11331	11338	167	s
—5 3 3	11555	11555	205	s
—3 3 4	12207	12221	132	s
9 1 0	13080	13084	190	s
—1 3 5	15605	15611	131	s

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

hin leicht verfolgt werden. Nach Abbruch der Reaktion und Trennung der organischen Phase von der wässrigen, wurde die erstere zwecks Abdunstung offen stehen gelassen. Über Nacht konnten auf diese Weise dunkelrotbraune, lange, abgeplattete Nadeln erhalten werden, deren Dichte zu  $1,47 \text{ g/cm}^3$  bestimmt wurde.

Nach Auswahl passender Einkristalle wurden mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung Drehkristallaufnahmen und Weissenbergaufnahmen aller entdeckbarer Schichtlinien unter Verwendung der Mehrfachfilmtechnik durchgeführt. Der Durchmesser der Kristalle lag zwischen  $0,055$  und  $0,065$  mm. Die Reflexkoordinaten wurden auf Polarkoordinatenpapier übertragen und anschliessend indiziert. Durch visuelle Schätzung gegen einen Vergleichsmassstab, der mit Hilfe eines Kristalles hergestellt worden war, wurden die relativen Intensitäten der Reflexe ermittelt.

#### GITTERKONSTANTEN UND RAUMGRUPPE

Aus den erhaltenen Filmmaterial geht hervor, dass es sich um eine monokline Elementarzelle handelt. Die folgenden systematischen Bedingungen konnten für die vorhandenen Reflexe abgeleitet werden:

$$hkl: h+k=2n, h0l: l=2n \ (h=2n), 0k0: (k=2n).$$

Damit kann als mögliche Raumgruppe nur  $C2/c$  angenommen werden.

Mit getrocknetem Kaliumchlorid als Eichsubstanz wurden Pulverphotogramme in einer Guinier-Kamera bei  $21^\circ\text{C}$  aufgenommen. Die Tabelle 2 enthält die Pulverdiffraktionsdaten. Mit preliminären Achsenlängen und vermessenen  $\sin^2\theta$ -Werten vom Pulverdiffraktionsmuster, wurde eine Verfeinerung der Gitterkonstanten mit der Rechenanlage SAAB D21 unter Verwendung des Programmes von Lindquist und Wengelin<sup>6</sup> durchgeführt. Folgende Gitterkonstanten wurden erhalten:

$$a=22,0064 \pm 0,0061 \text{ \AA}, \quad b=8,3777 \pm 0,0021 \text{ \AA}, \quad c=14,3706 \pm 0,0037 \text{ \AA}, \\ \beta=115,785 \pm 0,028^\circ, \quad V=2385,6 \text{ \AA}^3.$$

#### STRUKTURBESTIMMUNG UND VERFEINERUNG

Das der Strukturbestimmung zugrunde liegende Reflexmaterial umfasste die Schichten  $h0l$  bis  $h7l$  mit einer Gesamtzahl von 892 unabhängigen Reflexen. Die Lagen der vier Ceratome wurden in den Punktlagen  $4e$  ( $y=0,93$ ) der Raumgruppe  $C2/c$  bestimmt. Zur Berechnung der Strukturformfaktoren wurden die Atomformfaktoren für Cer von Cromer und Waber<sup>7</sup> benützt. Mit der Rechenanlage SAAB D21 unter der Verwendung der Programme von Abrahamsson und Mitarbeitern<sup>8-13</sup> wurde eine dreidimensionale Fouriersynthese durchgeführt. Die Lagen der Ceratome erwiesen sich als richtig und ausserdem konnten sämtliche Sauerstoffatome und Kohlenstoffatome eingesetzt werden. Anschliessend wurde eine Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit isotropen Temperaturfaktoren vorgenommen. Durch eine Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren wurde schliesslich ein Unzuverlässigkeitsindex  $R = (\sum | |F_{\text{beob}}(hkl)| - |F_{\text{ber}}(hkl)| | / \sum |F_{\text{beob}}(hkl)| ) = 0,093$  erhalten. In Tabelle 3 sind die Atomlagen und thermischen Parameter mit den Standardabweichungen zusammengefasst. Zum Vergleich sind die Atomlagen der  $\beta$ -Form des  $\text{ZrA}_4$ <sup>2</sup> in Klammern angegeben. Die Tabelle 4 enthält die beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren.

Tabelle 3. Atomlagen und thermische Parameter mit Standardabweichungen.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )
Ce	—	0,9324 ± 0,0005 (0,9344)	—	3,24 ± 0,15
O1	0,0636 ± 0,0024 (0,0583)	0,7167 ± 0,0051 (0,7239)	0,2400 ± 0,0031 (0,2386)	5,43 ± 0,91
O2	0,1070 ± 0,0020 (0,1051)	0,0187 ± 0,0041 (0,0220)	0,2922 ± 0,0032 (0,2969)	4,62 ± 0,86
C1	0,1497 ± 0,0043 (0,1353)	0,4959 ± 0,0089 (0,5073)	0,2936 ± 0,0076 (0,2846)	8,66 ± 2,37
C2	0,1225 ± 0,0040 (0,1212)	0,6801 ± 0,0078 (0,6839)	0,2849 ± 0,0062 (0,2898)	5,02 ± 1,38
C3	0,1782 ± 0,0039 (0,1743)	0,7763 ± 0,0090 (0,7925)	0,3433 ± 0,0060 (0,3448)	6,33 ± 1,65
C4	0,1661 ± 0,0056 (0,1635)	0,9599 ± 0,0094 (0,9565)	0,3407 ± 0,0065 (0,3422)	6,53 ± 1,68
C5	0,2305 ± 0,0037 (0,2254)	0,0673 ± 0,0100 (0,0699)	0,4043 ± 0,0084 (0,3982)	8,33 ± 2,02
O3	0,0517 ± 0,0019 (0,0513)	0,8471 ± 0,0041 (0,8450)	0,4214 ± 0,0026 (0,4120)	4,13 ± 0,76
O4	0,0105 ± 0,0023 (0,0080)	0,1499 ± 0,0045 (0,1420)	0,3579 ± 0,0034 (0,3500)	5,14 ± 0,90
C6	0,1338 ± 0,0040 (0,1290)	0,8046 ± 0,0099 (0,7946)	0,5967 ± 0,0054 (0,5904)	7,32 ± 1,89
C7	0,0908 ± 0,0034 (0,0900)	0,9092 ± 0,0070 (0,9081)	0,5076 ± 0,0055 (0,5007)	5,09 ± 1,37
C8	0,0964 ± 0,0042 (0,0949)	0,0830 ± 0,0099 (0,0729)	0,5268 ± 0,0067 (0,5197)	6,38 ± 1,59
C9	0,0588 ± 0,0032 (0,0509)	0,1765 ± 0,0066 (0,1820)	0,4459 ± 0,0053 (0,4436)	4,59 ± 1,32
C10	0,0606 ± 0,0044 (0,0519)	0,3598 ± 0,0087 (0,3542)	0,4797 ± 0,0058 (0,4750)	7,00 ± 1,87

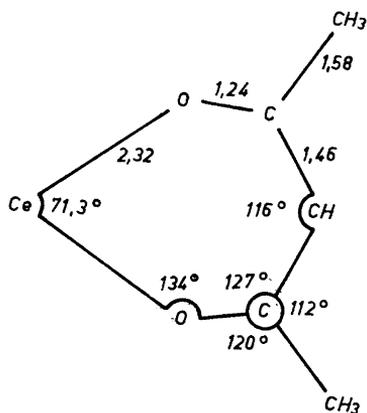


Abb. 1. Mittelwerte für die Atomabstände in Å und Winkel im Ligandring.

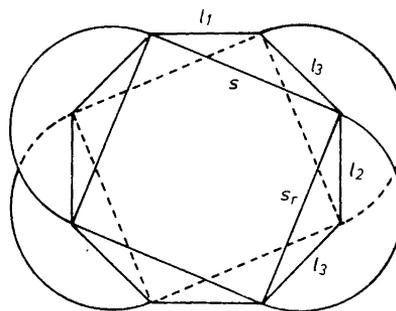
Abb. 2. Die antiprismatische Koordination der Sauerstoffatome (Halbkreise deuten die Lage der Ligandringe an. Bezeichnung der Kanten nach Silverton und Hoard<sup>2</sup>).

Tabelle 4. Beobachtete ( $F_{\text{obs}}$ ) und berechnete ( $F_{\text{calc}}$ ) Strukturfaktoren für  $\text{CeA}_4$ .

H	K	L	Fobs	Fcalc	H	K	L	Fobs	Fcalc	H	K	L	Fobs	Fcalc	H	K	L	Fobs	Fcalc
20	0	-2	702	588	10	0	4	843	988	3	1	4	1310	1127	4	-2	-5	1682	1514
20	0	-4	785	717	10	0	8	920	741	3	1	5	1507	1409	4	-2	-6	1488	1372
20	0	-6	701	652	12	0	0	1157	1146	3	1	6	1534	1230	4	-2	-7	1255	1287
18	0	-10	639	556	12	0	0	1126	1130	3	1	7	670	676	4	-2	-8	993	1024
18	0	-2	1012	909	12	0	8	868	677	3	1	8	698	715	4	-2	-9	655	675
18	0	-4	736	786	14	0	0	975	965	1	0	10	784	859	4	-2	-10	706	745
18	0	-6	755	790	14	0	4	865	887	1	0	11	1445	1445	4	-2	-11	405	386
18	0	-10	782	861	14	0	4	726	592	1	2	12	496	1175	4	-2	-12	522	542
18	0	-12	638	528	14	0	6	1015	783	1	3	13	768	720	4	-2	-13	564	624
16	0	-2	869	816	14	0	8	778	552	1	4	14	1014	1063	4	-2	-14	479	423
16	0	-4	1023	959	16	0	0	1064	1000	1	5	15	642	703	2	-2	-1	1647	1540
16	0	-6	992	942	16	0	8	1170	1020	1	6	16	1109	1106	2	-2	-2	1707	1515
16	0	-8	654	663	16	0	6	913	665	1	0	17	1214	1134	2	-2	-3	849	742
16	0	-10	1073	1002	18	0	0	1016	940	1	2	18	1444	1376	2	-2	-4	1550	1667
16	0	-12	673	614	18	0	0	635	597	1	4	19	1104	1336	2	-2	-5	1502	1452
14	0	-2	1359	1147	20	0	0	716	629	1	5	20	873	621	2	-2	-6	759	820
14	0	-4	1351	1374	19	-1	-2	860	719	1	7	21	873	933	2	-2	-7	944	894
14	0	-6	838	798	17	-1	-2	793	721	1	0	22	1675	1910	2	-2	-8	1068	1060
14	0	-8	1150	1130	17	-1	-6	836	704	1	2	23	1267	1371	2	-2	-9	512	561
14	0	-10	865	853	15	-1	-2	701	760	1	3	24	621	609	2	-2	-10	461	525
14	0	-12	935	830	15	-1	-4	766	726	1	4	25	1257	1400	0	0	0	1039	711
14	0	-14	772	554	15	-1	-5	840	739	1	6	26	750	800	0	0	2	1509	1266
12	0	-2	1295	1289	15	-1	-6	722	706	11	1	0	1647	1431	0	0	3	1053	1032
12	0	-4	1726	1904	15	-1	-7	596	566	11	1	2	1037	1156	0	0	4	1269	1242
12	0	-8	1448	1509	15	-1	-10	662	661	11	1	4	875	918	0	0	5	1309	1370
12	0	-10	1079	1213	15	-1	-12	719	719	11	1	6	1035	927	0	0	6	442	453
12	0	-12	906	991	13	-1	-2	997	997	13	0	8	778	694	0	0	7	715	736
10	0	-2	1645	1710	13	-1	-4	1222	1255	15	1	10	778	790	0	0	8	578	623
10	0	-4	1687	1737	13	-1	-5	948	885	17	1	0	786	767	0	0	9	582	623
10	0	-6	858	829	13	-1	-6	698	803	17	1	2	764	704	0	0	10	477	629
10	0	-8	1548	1736	13	-1	-8	1096	1074	16	-2	-2	468	428	0	0	11	521	451
10	0	-10	984	1154	13	-1	-10	710	818	16	-2	-5	668	722	0	0	12	627	635
10	0	-12	594	625	11	-1	-2	1316	1544	16	-2	-6	602	482	0	0	1	713	702
8	0	-2	2128	2686	11	-1	-4	1698	1927	16	-2	-7	786	702	0	0	2	919	1078
8	0	-4	943	1030	11	-1	-5	760	736	14	-2	-1	571	404	0	0	3	601	570
8	0	-6	1370	1351	11	-1	-7	733	703	14	-2	-3	580	617	0	0	4	1708	1607
8	0	-8	634	668	11	-1	-8	1341	1298	14	-2	-5	866	792	0	0	5	1198	1514
8	0	-10	611	688	11	-1	-9	652	651	14	-2	-7	499	521	0	0	6	464	451
8	0	-12	624	573	11	-1	-10	1010	965	14	-2	-9	1087	1122	0	0	7	522	420
8	0	-14	638	634	9	-1	-2	1439	1688	14	-2	-6	623	603	0	0	8	748	740
6	0	-2	3230	3757	9	-1	-3	634	672	14	-2	-7	698	658	0	0	9	478	450
6	0	-4	1801	1527	9	-1	-4	1332	1349	14	-2	-8	678	565	0	0	10	775	803
6	0	-6	476	453	9	-1	-5	905	865	12	-2	-1	978	738	0	0	11	964	1031
6	0	-8	1057	1042	9	-1	-6	1078	1037	12	-2	-2	498	495	0	0	12	1745	1773
6	0	-10	626	720	9	-1	-8	1087	1023	12	-2	-4	925	689	0	0	13	388	336
6	0	-12	665	602	9	-1	-9	631	518	12	-2	-5	541	856	0	0	14	1280	1247
4	0	-2	1281	1321	9	-1	-10	906	818	12	-2	-6	1019	909	0	0	15	684	1051
4	0	-4	678	391	7	-1	-2	1978	2067	12	-2	-7	650	671	0	0	16	600	627
4	0	-6	2102	1964	7	-1	-3	1106	945	12	-2	-8	799	667	0	0	17	923	919
4	0	-8	1759	1652	7	-1	-4	879	785	12	-2	-9	581	619	0	0	18	1023	1078
4	0	-10	1230	1162	7	-1	-5	516	416	12	-2	-11	405	415	0	0	19	1500	1632
4	0	-12	772	754	7	-1	-6	1106	1009	10	-2	-1	501	495	0	0	20	1205	1374
2	0	-2	2504	2878	7	-1	-8	886	952	10	-2	-2	1010	1047	0	0	21	901	1020
2	0	-4	2993	3561	7	-1	-10	1095	1050	10	-2	-3	997	998	0	0	22	746	813
2	0	-6	2266	2364	5	-1	-1	505	350	10	-2	-4	1007	1103	0	0	23	1158	1020
2	0	-8	1438	1423	5	-1	-2	2277	2600	10	-2	-5	1001	1395	0	0	24	577	576
2	0	-10	915	926	5	-1	-4	597	372	10	-2	-6	1077	995	0	0	25	631	616
2	0	-12	838	905	5	-1	-6	1603	1539	10	-2	-7	954	1001	0	0	26	1351	1512
0	0	-2	1988	2169	5	-1	-7	563	543	10	-2	-8	729	710	0	0	27	429	527
0	0	-4	1954	2215	5	-1	-8	1473	1642	10	-2	-9	739	745	0	0	28	1158	1228
0	0	-6	1479	1678	5	-1	-10	1262	1084	10	-2	-11	441	455	0	0	29	1129	1187
0	0	-8	1411	1255	3	-1	-2	1887	1907	8	-2	-1	905	791	0	0	30	1003	928
0	0	-10	1048	979	3	-1	-3	1685	972	8	-2	-2	1225	1153	0	0	31	1025	958
0	0	-12	950	839	3	-1	-4	2009	1987	8	-2	-3	1540	1745	0	0	32	739	815
0	0	-2	466	242	3	-1	-5	910	853	8	-2	-4	1360	1343	0	0	33	532	569
0	0	-4	1472	1535	3	-1	-6	1844	1667	8	-2	-5	1300	1191	0	0	34	884	876
0	0	-6	1251	1205	3	-1	-7	1367	1240	8	-2	-6	1140	1080	0	0	35	1257	1213
0	0	-8	1149	1150	3	-1	-8	1384	1402	8	-2	-7	1296	1235	0	0	36	985	1115
0	0	-10	1085	1060	3	-1	-10	781	773	8	-2	-8	557	584	0	0	37	510	552
0	0	-12	648	785	1	-1	-2	1917	1877	8	-2	-9	863	797	0	0	38	1043	1045
0	0	-2	1186	1122	1	-1	-3	2402	2200	6	-2	-10	652	723	0	0	39	851	910
0	0	-4	1484	1649	1	-1	-4	1539	1484	6	-2	-11	564	585	0	0	40	822	807
0	0	-6	1232	1184	1	-1	-5	1179	1152	6	-2	-12	416	459	0	0	41	554	666
0	0	-8	999	957	1	-1	-6	990	952	6	-2	-1	1305	1347	0	0	42	861	931
0	0	-10	1219	1095	1	-1	-7	968	869	6	-2	-2	997	1000	0	0	43	797	979
0	0	-12	756	614	1	-1	-8	1086	1125	6	-2	-3	1447	1578	0	0	44	472	565
0	0	-2	1064	1201	1	-1	-10	735	747	6	-2	-4	1280	1303	0	0	45	661	868
0	0	-4	1524	1463	1	-1	-2	702	765	6	-2	-5	1464	1526	0	0	46	574	598
0	0	-6	1460	1643	1	-1	-3	1021	1069	6	-2	-6	1260	1147	0	0	47	646	624
0	0	-8	1158	1058	1	-1	-4	1108	1222	6	-2	-7	1280	1349	0	0	48	678	760
0	0	-10	1035	1009	1	-1	-5	1218	1182	6	-2	-8	790	757	0	0	49	587	726
0	0	-12	842	922	1	-1	-6	1198	1379	6	-2	-9	874	762	0	0	50	462	

Tabelle 4. Fortsetzung.

H	K	L	Fobs	Fcalc	H	K	L	Fobs	Fcalc	H	K	L	Fobs	Fcalc	H	K	L	Fobs	Fcalc
15	-7	678	689	9	3	3	1101	1113	10	4	5	621	567	1	-5	-6	363	416	
15	-9	522	515	5	5	970	889	12	4	1	865	743	1	-5	-8	442	449		
13	-9	916	842	9	3	7	846	667	12	4	3	841	740	1	-5	-7	970	804	
13	-3	940	909	11	3	0	525	478	14	4	1	689	866	1	-5	-9	1048	863	
13	-5	686	828	11	3	1	1005	1072	16	4	1	640	653	1	-5	-11	447	491	
13	-6	648	611	11	3	3	950	987	17	-5	-1	501	450	1	-5	-13	334	405	
13	-7	577	699	11	3	5	778	812	17	-2	-2	392	421	1	1	1	583	686	
13	-9	794	778	13	3	1	764	850	17	-3	-3	506	527	1	1	1	996	1148	
11	-13	486	482	13	3	3	943	913	17	-4	-4	506	337	1	1	1	707	732	
11	-1	847	919	15	3	3	680	710	17	-5	-6	530	569	1	1	1	682	932	
11	-3	982	977	18	-4	-1	661	522	17	-5	-7	376	400	1	1	5	653	812	
11	-5	1018	1145	18	-4	-5	702	624	17	-5	-8	391	364	1	1	5	783	664	
11	-6	951	1002	16	-4	-1	697	829	17	-5	-9	474	536	1	1	5	566	576	
11	-7	959	867	16	-4	-5	683	801	17	-5	-10	348	314	1	1	7	850	805	
11	-9	751	863	16	-4	-7	618	787	17	-5	-11	338	418	1	1	8	533	492	
11	-11	667	539	16	-4	-10	356	42	15	-5	-1	595	621	1	1	9	1084	984	
9	-1	1633	1633	14	-4	-1	935	965	15	-5	-2	697	720	1	1	1	346	420	
9	-2	463	363	14	-4	-1	705	702	15	-5	-3	677	689	1	1	1	619	607	
9	-3	1236	1133	14	-4	-7	593	646	15	-5	-5	521	597	1	1	1	1051	1060	
9	-4	380	403	14	-4	-9	617	638	15	-5	-6	388	455	1	1	2	792	791	
9	-5	1225	1323	12	-4	-1	821	952	15	-5	-7	667	656	1	1	3	1175	1150	
9	-6	751	634	12	-4	-3	339	795	15	-5	-9	393	541	1	1	4	352	295	
9	-7	1113	959	12	-4	-5	651	587	15	-5	-13	318	354	1	1	5	1015	813	
9	-9	1070	842	12	-4	-7	687	768	13	-5	-1	994	913	1	1	6	748	747	
7	-11	736	713	12	-4	-9	749	890	13	-5	-3	1022	931	1	1	7	954	821	
7	-1	1595	1725	10	-4	-1	775	845	13	-5	-4	514	309	1	1	8	714	655	
7	-2	637	513	10	-4	-3	611	909	13	-5	-5	528	556	1	1	9	484	462	
7	-3	1474	1531	10	-4	-5	1115	1684	13	-5	-6	340	286	1	1	9	1377	1266	
7	-4	447	417	10	-4	-7	954	899	13	-5	-7	544	550	1	1	9	847	819	
7	-5	1232	1340	10	-4	-9	653	787	13	-5	-9	436	479	1	1	9	918	932	
7	-6	1438	1479	8	-4	-1	1081	1388	13	-5	-11	357	450	1	1	9	352	356	
7	-7	1437	1323	8	-4	-2	564	546	13	-5	-12	291	315	1	1	6	905	753	
7	-9	1012	1023	8	-4	-3	1087	1121	13	-5	-13	330	434	1	1	7	737	742	
7	-11	820	901	8	-4	-5	947	933	11	-5	-1	912	964	1	1	7	402	404	
5	-1	1309	1550	8	-4	-7	959	909	11	-5	-3	527	575	1	1	1	332	320	
5	-3	994	748	8	-4	-9	641	646	11	-5	-4	337	395	1	1	7	492	510	
5	-5	1835	2046	6	-4	-11	761	726	11	-5	-5	395	389	1	1	9	666	705	
5	-7	615	615	6	-4	-1	821	821	11	-5	-6	321	352	1	1	9	569	596	
5	-9	1595	1413	6	-4	-3	893	928	11	-5	-7	677	657	1	1	7	432	363	
5	-11	584	501	6	-4	-3	964	956	11	-5	-8	374	398	1	1	7	656	661	
3	-7	1414	1396	6	-4	-5	790	822	11	-5	-9	495	567	1	1	9	369	372	
3	-9	964	1044	6	-4	-6	668	615	11	-5	-11	466	583	1	1	1	264	338	
3	-11	738	737	6	-4	-7	975	902	11	-5	-12	295	312	1	1	1	515	498	
3	-1	1532	1728	6	-4	-9	636	676	11	-5	-13	336	413	1	1	1	541	631	
3	-3	398	326	6	-4	-11	623	725	9	-5	-1	629	625	1	1	3	557	555	
3	-5	1338	1603	4	-4	-1	1076	1287	9	-5	-2	638	368	1	1	5	502	535	
3	-7	1458	1308	4	-4	-3	1172	1113	9	-5	-3	684	644	1	1	9	486	610	
3	-9	1351	1271	4	-4	-5	1545	1469	9	-5	-4	528	523	1	1	9	386	359	
3	-11	729	633	4	-4	-7	1158	934	9	-5	-5	712	708	1	1	1	408	341	
1	-7	1133	1102	4	-4	-1	883	809	9	-5	-6	446	466	1	1	1	850	857	
1	-9	562	435	4	-4	-3	784	881	9	-5	-7	763	773	1	1	3	499	543	
1	-11	1017	877	4	-4	-5	699	770	9	-5	-8	419	395	1	1	4	376	457	
1	-1	647	670	2	-4	-1	1511	1593	9	-5	-9	544	561	1	1	5	616	631	
1	-3	878	874	2	-4	-3	472	301	9	-5	-11	672	650	1	1	5	360	457	
1	-5	1286	1331	2	-4	-5	1124	1337	9	-5	-13	284	360	1	1	0	669	538	
1	-7	970	928	2	-4	-7	637	577	7	-5	-1	1288	1142	1	1	1	663	733	
1	-9	1597	1437	2	-4	-9	1657	1380	7	-5	-2	498	570	1	1	3	392	433	
1	-11	1422	1316	2	-4	-11	914	948	7	-5	-3	776	852	1	1	3	359	457	
1	-1	305	302	2	-4	-1	800	917	7	-5	-4	538	583	1	1	3	443	503	
1	-3	1022	940	0	-4	-3	702	766	7	-5	-5	807	813	1	1	3	315	352	
1	-5	636	562	0	-4	-5	1738	1656	7	-5	-6	514	571	1	1	7	359	312	
1	-7	697	671	0	-4	-7	1068	889	7	-5	-7	671	695	1	1	1	392	502	
1	-9	629	562	0	-4	-9	1559	1544	7	-5	-9	641	564	1	1	2	387	327	
1	-11	1743	1466	0	-4	-11	1334	1271	7	-5	-10	372	434	1	1	2	289	372	
1	-1	927	959	0	-4	-1	1067	983	7	-5	-11	641	711	1	1	5	370	413	
1	-3	1123	1210	0	-4	-3	948	969	5	-5	-1	1234	1190	1	1	7	286	250	
1	-5	1196	1100	0	-4	-5	1091	827	5	-5	-2	634	557	1	1	9	353	402	
1	-7	1114	1070	0	-4	-7	1787	1322	5	-5	-3	807	812	1	1	1	304	295	
1	-9	930	1033	0	-4	-9	1361	1302	5	-5	-4	422	491	1	1	1	516	551	
1	-11	712	634	0	-4	-11	462	315	5	-5	-5	836	824	1	1	1	556	581	
1	-1	693	698	0	-4	-1	1167	995	5	-5	-6	408	405	1	1	1	200	293	
1	-3	1326	1442	0	-4	-3	7	1122	995	5	-5	-7	557	502	1	1	1	413	408
1	-5	704	577	0	-4	-5	844	667	5	-5	-9	641	600	1	1	1	627	600	
1	-7	1330	1405	0	-4	-7	1004	810	5	-5	-11	672	614	1	1	1	367	362	
1	-9	1255	1298	0	-4	-9	1187	1213	5	-5	-12	1211	1140	1	1	1	448	452	
1	-11	916	925	0	-4	-11	1397	1304	5	-5	-13	573	568	1	1	1	519	526	
1	-1	412	371	0	-4	-1	1666	1625	5	-5	-1	906	829	1	1	1	389	473	
1	-3	1288	1502	0	-4	-3	957	856	5	-5	-2	524	507	1	1	1	719	500	
1	-5	612	513	0	-4	-5	767	832	5	-5	-3	803	847	1	1	1	402	423	
1	-7	1522	1703	0	-4	-7	1260	1441	5	-5	-4	279	224	1	1	1	351	317	
1	-9	1255	1232	0	-4	-9	966	1032	5	-5	-5	479	404	1	1	1	671	623	
1	-11	593	588	0	-4	-11	824	239	5	-5	-6	621	621	1	1	1	564	604	
1	-1	777	799	0	-4	-1	821	874	5	-5	-7	711	700	1	1	1	305	253	
1	-3	1241	1406	0	-4	-3	864	805	5	-5	-8	468	460	1	1	1	518	488	
1	-5	839	791	0	-4	-5	1209	1096	5	-5	-9	347	283	1	1	1	329	285	
1	-7	1037	1176	0	-4	-7	839	731	5	-5	-10	916	1095	1	1	1	279	294	
1	-9	1075	1136	0	-4	-9	660	622	5	-5	-11	707	651	1	1	1	416	359	
1	-11	275	639	0	-4	-11	761	701	5	-5	-12	1027							

Tabelle 4. Fortsetzung.

H	K	L	Fobs	Fcalc	H	K	L	Fobs	Fcalc	H	K	L	Fobs	Fcalc	H	K	L	Fobs	Fcalc
10	-6	-5	365	404	2	-6	-3	632	616	6	6	6	493	512	7	-7	-2	821	849
10	-6	-6	642	648	2	-6	-4	964	845	6	6	7	309	376	7	-7	-4	784	813
10	-6	-7	353	405	2	-6	-5	205	224	8	6	0	552	622	7	-7	-6	952	853
10	-6	-8	443	476	2	-6	-6	346	327	8	6	1	321	353	7	-7	-8	373	418
10	-6	-9	368	382	2	-6	-7	357	349	8	6	2	411	403	7	-7	-10	441	511
10	-6	-10	310	387	2	-6	-8	564	581	8	6	3	295	288	-7	-7	-2	861	796
10	-6	-11	258	236	2	-6	-9	94	284	8	6	4	511	462	5	-7	-4	730	715
10	-6	-12	311	376	2	-6	-10	329	345	8	6	5	494	372	-7	-7	-6	885	775
8	-6	-1	701	547	2	-6	-12	329	313	8	6	6	449	509	5	-7	-8	446	482
8	-6	-2	356	367	0	6	1	430	341	8	6	7	357	339	-7	-7	-10	473	370
8	-6	-3	655	579	0	6	2	688	621	10	6	0	781	757	-7	-7	-2	730	592
8	-6	-4	726	755	0	6	3	505	472	10	6	1	383	395	-7	-7	-4	675	618
8	-6	-5	619	683	0	6	4	890	814	10	6	2	360	338	-7	-7	-6	786	688
8	-6	-6	799	793	0	6	6	666	561	10	6	3	308	305	-7	-7	-8	486	476
8	-6	-7	343	361	0	6	7	314	323	10	6	4	702	669	-7	-7	-10	392	462
8	-6	-8	390	472	0	6	8	702	701	10	6	5	446	413	1	-7	-2	698	625
8	-6	-9	384	429	0	6	9	404	421	10	6	6	401	516	1	-7	-4	995	872
8	-6	-10	494	558	0	6	10	380	464	12	6	0	760	726	1	-7	-6	545	427
8	-6	-11	364	305	0	6	11	267	276	12	6	1	329	347	1	-7	-8	513	436
8	-6	-12	331	368	0	6	12	366	362	12	6	2	464	495	1	-7	-10	355	389
6	-6	-1	712	687	2	6	0	537	493	12	6	3	507	573	1	-7	-2	554	648
6	-6	-2	793	709	2	6	1	415	442	14	6	0	560	486	1	-7	-2	595	538
6	-6	-3	656	639	2	6	2	994	1057	14	6	2	323	409	1	-7	-4	814	725
6	-6	-4	1021	970	2	6	3	366	335	14	6	4	403	486	1	-7	-6	562	495
6	-6	-5	591	610	2	6	4	943	868	16	6	2	441	414	1	-7	-8	512	567
6	-6	-6	866	852	2	6	5	428	430	17	-7	-6	347	426	3	-7	-2	491	474
6	-6	-7	450	377	2	6	6	1046	858	15	-7	-2	367	454	3	-7	-4	871	828
6	-6	-8	845	504	2	6	7	441	505	15	-7	-4	326	410	7	-7	-6	811	735
6	-6	-9	515	524	2	6	8	636	643	15	-7	-6	369	454	7	-7	-8	577	575
6	-6	-10	494	525	2	6	10	352	421	15	-7	-8	269	323	7	-7	-10	473	369
6	-6	-11	445	434	4	6	0	723	761	13	-7	-2	414	460	7	-7	-2	711	762
4	-6	-1	432	435	4	6	1	805	874	13	-7	-4	432	494	7	-7	-4	676	692
4	-6	-2	840	784	4	6	2	1156	1204	13	-7	-6	375	432	7	-7	-6	734	681
4	-6	-3	649	566	4	6	3	549	506	13	-7	-8	371	450	5	-7	-8	584	621
4	-6	-4	969	991	4	6	4	559	537	11	-7	-2	384	353	7	-7	-10	655	704
4	-6	-5	440	474	4	6	5	481	446	11	-7	-4	616	548	7	-7	-2	761	609
4	-6	-6	600	642	4	6	6	771	782	11	-7	-6	522	510	7	-7	-4	553	474
4	-6	-7	538	526	4	6	7	368	407	11	-7	-8	482	513	7	-7	-6	397	323
4	-6	-8	463	491	6	6	0	648	573	9	-7	-2	635	505	9	-7	-10	619	576
4	-6	-9	328	431	6	6	1	924	662	9	-7	-4	705	693	9	-7	-2	549	311
4	-6	-10	257	290	6	6	2	83	763	9	-7	-6	367	617	9	-7	-4	412	456
2	-6	-11	440	511	6	6	3	273	267	9	-7	-8	434	460	11	-7	-6	576	560
2	-6	-12	648	651	6	6	4	368	387	9	-7	-10	324	362	11	-7	-8	413	509

## DISKUSSION DER STRUKTUR

Die Anordnung der acht Sauerstoffatome um das Ceratom entspricht einem quadratischen Antiprisma. Je zwei gegenüberliegende Seiten der beiden Quadrate werden von Ligandringen umspannt (siehe Abb. 2).

Vor einer eingehenden Diskussion der Koordination um das Zentralatom sollen jedoch zunächst die gefundenen Abstände und Winkel in den Ligandringen behandelt werden. In Tabelle 5 sind unter A die Mittelwerte für die Atomabstände und Winkel mit den Standardabweichungen gegeben. Abb. 1 zeigt einen Ligandring. Da die Standardabweichungen für alle Bindungstypen mindestens gleich gross oder grösser waren als die erhaltenen Differenzen der Atomabstände, werden nur Mittelwerte angeführt. Das Gleiche gilt auch für die Winkel. Die Werte für die Abstände O—C, C—CH und C—CH<sub>3</sub> im Ligandring zeigen weitgehende Übereinstimmung mit denjenigen, die von Matkovic und Grdenic<sup>3</sup> für die  $\alpha$ -Phase von CeA<sub>4</sub> und von Silverton und Hoard<sup>2</sup> für die  $\beta$ -Phase von ZrA<sub>4</sub> gefunden wurden. Wie zu erwarten war ist der Abstand Ce—O grösser als der von Zr—O. Daraus ergibt sich aber auch, dass der Winkel für O—Ce—O im Ligandring geringer sein muss als der für O—Zr—O, da die Spreizung der beiden Sauerstoffatome durch die drei Kohlenstoffatome begrenzt wird (der Winkel für O—Zr—O=75° der für O—Ce—O=71,3°).

Tabelle 5. Abstände in Å und Winkel mit Standardabweichungen.

A. Mittelwerte für den Ligandring.			
Ce—O	2,32 ± 0,04	O—Ce—O	71,3 ± 1,4°
O—O	2,71 ± 0,05	Ce—O—C	134,0 ± 4,1°
O—C	1,24 ± 0,09	O—C—CH	127,0 ± 6,5°
C—CH	1,46 ± 0,10	C—CH—C	116,2 ± 6,9°
C—CH <sub>3</sub>	1,58 ± 0,11	O—C—CH <sub>3</sub>	120,3 ± 5,9°
		CH—C—CH <sub>3</sub>	112,6 ± 6,6°

B. Abstände im Antiprisma.		
	für CeA <sub>4</sub>	für ZrA <sub>4</sub> <sup>a</sup>
<i>s<sub>r</sub></i>	2,71 ± 0,05	2,674
<i>s</i>	2,92 ± 0,06	2,590
<i>l<sub>1</sub></i>	2,93 ± 0,05	2,689
<i>l<sub>2</sub></i>	2,99 ± 0,05	2,812
<i>l<sub>3</sub></i>	2,79 ± 0,06	2,722

<sup>a</sup> nach Silverton und Hoard.<sup>2</sup>

Wie schon eingangs erwähnt, liegen die Sauerstoffatome um das Ceratom in den acht Ecken eines quadratischen Antiprismas. Je vier von den acht Sauerstoffatomen, die die beiden „Quadrate“ ergeben, zeigen keine eindeutige Abweichung von einer durch sie gelegten Ebene. Auf Grund des grösseren Abstandes Zentralatom — Sauerstoff gegenüber dem  $\beta$ -ZrA<sub>4</sub> ist eine Vergrößerung der Abmessungen des Antiprismas eingetreten. Wie man aus Tabelle 5 unter B entnehmen kann, sind mit Ausnahme von *s<sub>r</sub>*, die Kantenlängen bis zu etwa 0,3 Å angewachsen. Die mit *s*, bezeichneten Kanten des Antiprismas haben praktisch die gleichen Abmessungen wie für  $\beta$ -ZrA<sub>4</sub>. Es sind dies die von den Liganden umspannten Kanten, deren Erweiterung durch den Ligandring selbst verhindert wird. Die Vergrößerung des Antiprismas hat zur Folge, dass der Raumbedarf der Moleküle im Kristall ebenfalls wächst und daher schliesslich im Ansteigen des Elementarzellenvolumens seinen Niederschlag finden sollte. Die Gegenüberstellung der Elementarzellenvolumina zeigt, dass eine Vergrößerung tatsächlich vorliegt:  $V_{\text{ZrA}_4} = 2293 \text{ \AA}^3$ ,  $V_{\text{CeA}_4} = 2385 \text{ \AA}^3$ .

Im  $\beta$ -ZrA<sub>4</sub> wurde nach Silverton und Hoard<sup>2</sup> der Ligandring um eine gedachte Verbindungslinie zwischen den beiden Sauerstoffatomen um 22,6° aus der Ebene O—Zr—O herausgeknickt. In der vorliegenden Struktur wurde für den einen Ligandring eine Abwinkelung von 53° und für den anderen eine solche von 17° gefunden. Der stärker abgewinkelte Ligand dürfte beträchtlichen Beanspruchungen ausgesetzt sein, da die Abweichungen für die einzelnen Atome von einer durch sie gelegten Ebene grösser sind, als die für den schwächer abgewinkelten Liganden. In Tabelle 6 sind die entsprechenden Werte einander gegenübergestellt.

Tabelle 6. Abweichungen in Å von einer durchgelegten Ebene.

Ligand 1 (Abwinkelung 52,9°)		Ligand 2 (Abwinkelung 17,3°)	
O1	0,032	O3	0,047
O2	0,047	O4	0,043
C2	0,138	C7	0,044
C3	0,050	C8	0,002
C4	0,114	C9	0,043

Die Koordination der Sauerstoffatome um das Ceratom würden für ein Molekül mit ebenen Liganden einen erheblichen Raumbedarf nach sich ziehen. Bei der Packung der Moleküle in der Elementarzelle kommen die Liganden verschiedener Moleküle einander nahe, wobei eine Abstossung eintritt. Die Abwinkelung der Liganden ermöglicht eine stärkere Verzahnung der Moleküle ineinander und resultiert ausserdem in recht gleich grossen Abständen für die Liganden voneinander. In Abb. 3 ist die Packung der Moleküle in einer halben Elementarzelle gegeben.

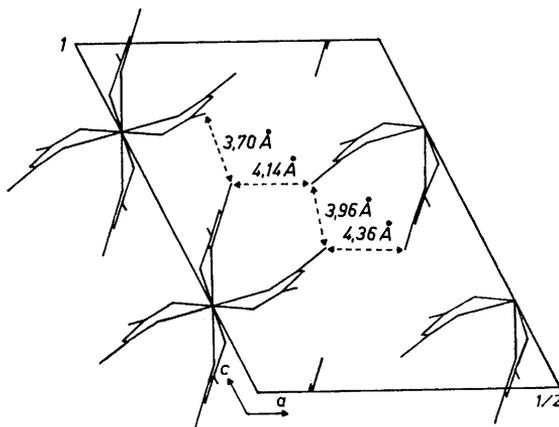


Abb. 3. Anordnung der  $CeA_4$ -Moleküle in der Elementarzelle durch eine Projektion veranschaulicht.

Im Zuge der Herstellung von  $\beta$ - $CeA_4$  gelang es auch den entsprechenden Urankomplex zu synthetisieren. Es wurden folgende vorläufige Gitterkonstanten erhalten:  $a=22,0$  Å,  $b=8,4$  Å,  $c=14,4$  Å und  $\beta=116^\circ$ . Die vollständige Kristallstrukturbestimmung wird demnächst veröffentlicht werden.

Der Verfasser dankt dem *Schwedischen Naturwissenschaftlichen Forschungsrat* für die Bereitstellung von finanziellen Mitteln. Dem Vorstand des Institutes für Anorganische Chemie, Prof. Georg Lundgren und dem Vorstand des Institutes für Kernchemie der Chalmersschen Technischen Hochschule, Prof. Jan Rydberg sei an dieser Stelle für ihr grosses Interesse an der Arbeit und für wertvolle Kritik herzlich gedankt.

## LITERATUR

1. Job, A. und Goissedet, P. *Compt. Rend.* **50** (1913) 157.
2. Silverton, J. V. und Hoard, J. L. *Inorg. Chem.* **2** (1963) 243.
3. Matkovic, B. und Grdenic, D. *Acta Cryst.* **16** (1963) 456.
4. Grdenic, D. und Matkovic, B. *Nature* **182** (1958) 465.
5. Grdenic, D. und Matkovic, B. *Acta Cryst.* **12** (1959) 817.
6. Lindquist, O. und Wengelin, F. *Arkiv Kemi* **28** (1967) 179.
7. Cromer, D. T. und Waber, J. T. *Acta Cryst.* **18** (1965) 104.
8. Abrahamsson, S., Aleby, S., Larsson, K., Selin, K. und Westerdahl, A. *Acta Chem. Scand.* **19** (1965) 758.
9. Abrahamsson, S. und Larsson, K. *Arkiv Kemi* **24** (1965) 383.
10. Abrahamsson, S. *Arkiv Kemi* **24** (1965) 389.
11. Aleby, S. *Arkiv Kemi* **24** (1965) 395.
12. Larsson, K. *Arkiv Kemi* **23** (1964) 17.
13. Abrahamsson, S., Nilsson, B. und Selin, K. *Arkiv Kemi* **24** (1965) 407.

Eingegangen am 20. Juni 1968.