

Die Kristallstruktur des α -Tetrakis(acetylacetonato)cer(IV)

HEINZ TITZE*

Institut f. Anorg. Chemie der Kgl. Universität Göteborg, Institut f. Kernchemie der Chalmersschen Technischen Hochschule und * Institut f. Festkörperphysik der Universität in Lund, Box 725, S-220 07 Lund 7, Schweden

The crystal structure of α -tetrakis(acetylacetonato)cerium(IV) has been determined by X-ray methods. The unit cell is monoclinic (space group $P2_1/c$), with lattice parameters: $a = 11.692(1) \text{ \AA}$, $b = 12.6482(7) \text{ \AA}$, $c = 16.936(2) \text{ \AA}$, $\beta = 112.339(7)^\circ$ and $Z = 4$. A total of 2619 independent structure factors has been used for the analysis. The refinement of the atomic positions and anisotropic temperature parameters by the least squares method has given a value of 0.106 for the R -factor. The cerium atom is coordinated by 8 oxygen atoms in the form of an Archimedean antiprism. The mean of the cerium-oxygen distances is $2.33(1) \text{ \AA}$. The acetylacetonate rings are folded about a line joining the oxygen atoms, angles for ligands 1–4 are 16, 12, 17, and 20° , respectively.

In einer Untersuchung aus dem Jahre 1963 veröffentlichten Matković und Grdenić¹ die Kristallstruktur des α -Tetrakis(acetylacetonato)cer(IV), das im Folgenden verkürzt mit α -CeA₄ bezeichnet wird. Die von ihnen vorgelegten Resultate wurden mit Hilfe von zwei Projektionen unter Verwendung einer Gesamtzahl von 261 Reflexen erhalten. Bereits in der einleitenden Zusammenfassung ihrer Veröffentlichung weisen die Autoren darauf hin, dass die Acetylacetonatringe eben seien.

Die β -Phasen des ZrA₄,² CeA₄,³ und UA₄⁴ besitzen je zwei Ligandringe die stärker und zwei die schwächer abgewinkelt sind. Das Aussehen und die Art und Weise der Abwinkelung eines Ligandrings geht aus Abbildung 1 hervor. Der Winkel δ ist ein Mass für die Abwinkelung des Sechseringes. Eine Zusammenstellung über die Abwinkelung der oben genannten drei β -Phasen ist in Veröffentlichung⁴ gegeben, in der sich auch auf Seite 414 in Abb. 2 die Projektion einer Formeleinheit

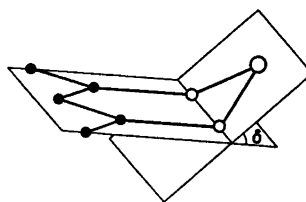


Abb. 1. Die Abwinkelung eines Ligandrings (○ Cer, ○ Sauerstoff, ● Kohlenstoff).

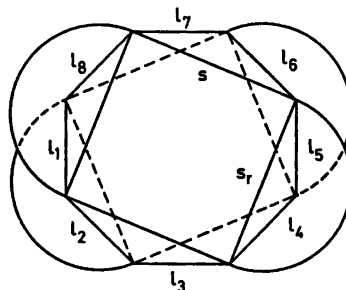


Abb. 2. Die antiprismatische Koordination der Sauerstoffatome (Halbkreise symbolisieren die Ligandringe. s_r ist daher die von einem Ligandring umspannte Seite des Quadrates).

von β -UA₄ auf a -c befindet. Anhand dieser Projektion ist direkt ersichtlich wie sich die Ligandabwinkelung auf die Gestalt der Formeleinheit auswirkt und da die Abwinkelung von je zwei Ligandringen zueinander hin erfolgt, erhält diese eine langgestreckte Gestalt, wodurch eine Verzahnung der Ligandringe mit denen der benachbarten Formeleinheiten ermöglicht wird.

Beim Vergleich des Elementarzellenvolumens für die beiden Phasen des CeA₄, findet man, dass die α -Phase ein 3 % kleineres Volumen

besitzt. In diesem Zusammenhang taucht natürlich die Frage auf: Kann eine Phase mit ebenen Ligandringen ein kleineres Elementarzellen-volumen haben als die mit abgewinkelten?

Da auf Grund der dürftigen Daten zur Strukturbestimmung des α -CeA₄ zu vermuten ist, dass gewisse charakteristische Eigenschaften dieser Phase nicht entdeckt werden konnten, wurde in der vorliegenden Arbeit die vollständige dreidimensionale Strukturanalyse des α -CeA₄ ausgeführt.

EXPERIMENTELLES

Die Herstellung von Benzollösungen des CeA₄ wurde bereits in einer früheren Veröffentlichung³ beschrieben. Bei der Kristallisation von CeA₄ aus Benzollösungen wurden vom Verfasser dieses Artikels fast immer beide Phasen erhalten, wobei zuerst die β -Phase kristallisierte und dann vor dem völligen Abdunsten des Lösungsmittels die α -Phase. Beide Phasen lassen sich leicht durch ihren unterschiedlichen Kristallhabitus erkennen. Die β -Phase besteht aus langen abgeplatteten Nadeln, während die α -Phase mehr vierkantigen kompakten Quadern gleicht. Von ausgewählten und ausgemessenen Einkristallen wurden mit der CuK α -Strahlung Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen aller entdeckbarer Schichtlinien unter Verwendung der Mehrfachfilmtechnik ausgeführt. Die erhaltenen Reflexkoordinaten wurden auf Polkoordinatenpapier übertragen und indiziert. Ein Vergleichsmaßstab, der mit Hilfe des gleichen Kristalles erhalten wurde, diente zur Ermittlung der relativen Intensitäten der Reflexe.

DIE BESTIMMUNG DER RAUMGRUPPE UND DER GITTERKONSTANTEN

Wie bei β -CeA₄ ist die Elementarzelle monoklin. Für die gefundenen Reflexe konnten folgende systematische Bedingungen abgeleitet werden: hkl : keine Bedingungen, $h0l$: $l = 2n$, $0k0$: $k = 2n$. Damit ist die Raumgruppe Nr. 14 $P2_1/c$ gegeben.

Pulverphotogramme wurden in einer Guinier-Kamera bei 21°C mit Kaliumchlorid als Eichsubstanz aufgenommen. Mit preliminären Achsenlängen, die aus Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen errechnet wurden und mit vermessenen $\sin^2\theta$ -Werten vom Pulverdiffraktionsmuster wurde die Verfeinerung der Gitterkonstanten mit der Rechenanlage IBM 360/50 unter Verwendung des Programmes von Lind-

Tabelle 1. Pulverdiffraktionsdaten von α -CeA₄ mit CuK α -Strahlung aufgenommen. λ (CuK α) = 1,54050 Å.

H	K	L	10 ⁵ sin ² beob.	10 ⁵ sin ² ber.	F ber.	I beob. ^a ber.
-1	1	1	853	854	—	st
1	1	0	873	878	—	st
0	0	2	966	967	246	s st
-1	1	2	1311	1313	236	s st
0	1	2	1335	1338	134	s
1	1	1	1383	1386	118	s
0	2	1	1724	1725	188	st
-2	0	2	1931	1931	175	s
1	0	2	2004	2007	147	s
-2	2	1	3224	3222	142	s
-1	3	1	3816	3820	188	st
0	1	4	4234	4239	251	s st
2	2	1	4285	4287	118	s
1	3	1	4353	4353	118	s
2	1	2	4433	4432	125	s
3	0	0	4563	4566	164	s
3	1	0	4938	4937	180	s
-2	3	2	5271	5269	124	s
-3	1	4	5606	6510	160	s
-1	0	6	7616	7613	247	s
-3	3	3	7683	7683	132	s
4	1	0	8485	8488	151	s
0	1	6	9076	9074	161	s
2	3	3	9137	9140	189	s
1	5	0	9778	9779	204	s
-2	1	7	10515	10519	124	s
-4	3	1	10631	10631	136	s
-5	1	4	11595	11597	122	s
3	4	2	13063	13064	130	s
0	6	0	13347	13351	—	s s
-2	6	1	15091	15089	116	s s
2	6	0	15379	15380	100	s s
2	4	6	19859	19861	130	s s
3	6	2	20477	20481	124	s s

^a s st = sehr stark, st = stark, s = schwach, s s = sehr schwach.

quist und Wengelin⁵ durchgeführt. Die Tabelle 1 enthält die Pulverdiffraktionsdaten. Folgende Gitterkonstanten wurden erhalten: $a = 11,692(1)$ Å, $b = 12,6482(7)$ Å, $c = 16,936(2)$ Å, $\beta = 112,339(7)^\circ$, $V = 2.316,6$ Å³.

DIE VERFEINERUNG DER STRUKTUR

Zur Durchführung der Verfeinerung der Struktur, wurde zunächst angenommen, dass die von Matković und Grdenić¹ gegebenen Koordinaten ungefähr stimmten und daher für eine Verfeinerung ausreichend seien. Das für

Tabelle 2. Atomlagen und anisotrope thermische Parameter mit Standardabweichungen (in Klammern) für α -CeA₄. Der Temperaturfaktor wird durch $(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + hk\beta_{13} + hl\beta_{13} + kl\beta_{23})$ ausgedrückt.

Atom	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ce	0,19132(8)	0,14552(7)	0,20059(6)	0,00570(6)	0,00490(7)	0,00343(4)	0,00170(12)	0,00237(8)	0,00043(9)
O1	0,3166(11)	0,1365(11)	0,1221(9)	0,0087(10)	0,0100(12)	0,0057(6)	0,0050(18)	0,0062(16)	0,0005(14)
O2	0,2971(11)	-0,0141(10)	0,2319(10)	0,0070(10)	0,0073(10)	0,0074(8)	0,0018(16)	0,0035(17)	0,0014(14)
O3	0,3867(13)	0,1890(11)	0,3000(9)	0,0098(13)	0,0088(11)	0,0045(7)	-0,0007(19)	-0,0011(16)	-0,0018(13)
O4	0,1943(13)	0,1158(12)	0,3385(9)	0,0118(12)	0,0100(11)	0,0041(6)	-0,0052(20)	0,0044(16)	0,0005(13)
O5	0,2111(11)	0,3316(10)	0,1997(11)	0,0089(11)	0,0048(9)	0,0098(10)	0,0005(15)	0,0079(20)	0,0017(14)
O6	0,0121(12)	0,2148(11)	0,2057(10)	0,0103(11)	0,0089(11)	0,0071(7)	0,0092(19)	0,0029(19)	-0,0002(16)
O7	0,0409(13)	0,0151(11)	0,1522(9)	0,0095(12)	0,0095(11)	0,0053(7)	0,0008(19)	0,0029(17)	-0,0026(14)
O8	0,0692(12)	0,1816(11)	0,0603(9)	0,0096(12)	0,0077(10)	0,0053(7)	0,0043(18)	0,0017(16)	-0,0041(13)
C1	0,4772(21)	0,1235(20)	0,0695(18)	0,0172(19)	0,0114(20)	0,0076(11)	-0,0032(33)	0,0161(39)	-0,0025(27)
C2	0,4121(18)	0,0848(15)	0,1281(13)	0,0115(17)	0,0071(13)	0,0052(9)	-0,0095(26)	0,0051(23)	-0,0063(19)
C3	0,4597(22)	-0,0039(18)	0,1778(17)	0,0116(21)	0,0081(17)	0,0072(13)	0,0022(29)	0,0048(30)	0,0020(23)
C4	0,3978(17)	-0,0465(17)	0,2301(13)	0,0076(15)	0,0089(17)	0,0048(9)	-0,0015(26)	0,0030(22)	-0,0009(20)
C5	0,4610(29)	-0,1416(19)	0,2891(21)	0,0251(32)	0,0076(18)	0,0095(16)	0,0131(40)	0,0148(47)	0,0043(29)
C6	0,5835(22)	0,1912(28)	0,4103(19)	0,0084(22)	0,0194(31)	0,0067(15)	0,0015(44)	-0,0005(31)	-0,0046(36)
C7	0,4507(16)	0,1720(16)	0,3724(15)	0,0109(12)	0,0087(15)	0,0060(8)	0,0027(22)	0,0125(27)	0,0014(20)
C8	0,4009(24)	0,1299(21)	0,4339(11)	0,0167(26)	0,0162(24)	0,0011(6)	-0,0046(42)	0,0014(22)	-0,0014(20)
C9	0,2724(21)	0,1113(18)	0,4112(12)	0,0148(22)	0,0100(17)	0,0030(8)	-0,0080(33)	0,0029(24)	-0,0027(18)
C10	0,2219(26)	0,0920(29)	0,4813(18)	0,0201(28)	0,0205(33)	0,0054(11)	-0,0130(58)	0,0101(39)	-0,0023(36)
C11	0,1873(29)	0,5106(18)	0,1737(18)	0,0254(39)	0,0060(16)	0,0067(12)	-0,0031(36)	0,0085(42)	-0,0047(23)
C12	0,1302(23)	0,4024(18)	0,1787(12)	0,0161(24)	0,0095(17)	0,0026(7)	0,0015(34)	0,0027(24)	-0,0000(18)
C13	0,0041(20)	0,3946(19)	0,1694(15)	0,0119(20)	0,0097(17)	0,0050(10)	0,0074(32)	0,0032(26)	0,0010(21)
C14	-0,0458(16)	0,3033(18)	0,1821(15)	0,0058(14)	0,0108(17)	0,0057(10)	0,0021(26)	0,0026(22)	-0,0041(23)
C15	-0,1762(19)	0,3059(23)	0,1777(19)	0,0095(16)	0,0143(23)	0,0088(14)	0,0037(34)	0,0101(23)	-0,0031(32)
C16	-0,1481(24)	-0,0767(23)	0,1060(18)	0,0136(25)	0,0128(23)	0,0071(14)	-0,0069(44)	0,0024(33)	-0,0003(31)
C17	-0,0717(17)	0,0087(16)	0,0958(15)	0,0073(15)	0,0074(15)	0,0072(11)	0,0018(23)	0,0055(25)	-0,0014(21)
C18	-0,1155(20)	0,0822(18)	0,0276(14)	0,0109(20)	0,0089(17)	0,0051(10)	0,0032(31)	0,0018(25)	0,0011(21)
C19	-0,0452(15)	0,1552(13)	0,0094(11)	0,0080(12)	0,0063(12)	0,0032(6)	0,0031(21)	0,0031(16)	0,0012(15)
C20	-0,0948(28)	0,2269(25)	-0,0664(20)	0,0160(30)	0,0145(27)	0,0071(16)	0,0077(49)	0,0031(39)	0,0028(33)

Tabelle 3. Fortsetzung.

7	97	87	17	19	9	4	51	-50	0	12	3	L	-18	1	-5	4	L	12	48	49	-13	5	L	24
			21	-19		7	137	147	0	21	1	-18	1	58	58	13	23	-26	14	25	5	L		
						8	36	26	0	1	38	39	2	118	132	14	55	-50				-12	5	L
1	107	90			-5	3	L	4	8	108	-119	3	54	-57	37						6	37	-33	
3	34	-33	1	44	41	11	74	64		4	90	-94	5	42	-7	0	2	4	118	135	8	41	42	
			2	26	19	10	33	-23		8	25	-22	7	57	46	0	118	135	10	39	-37			
3	9	L	3	40	41	13	21	-22		13	22	-26	4	90	-94	5	42	-7	0	2	4	118	135	
3	48	-52	4	43	42	15	23	-27		10	26	30	4	69	63	2	47	-49			12	19	19	
5	50	53	5	132	-148	17	20	25		12	17	-20	9	50	-44	3	11	-15			-11	5	L	
			6	23	-21								10	57	-56	4	78	-91			4	60	-51	
-14	3	L	7	127	117	0	2	3	L	-12	4	L	11	47	41	5	71	74	6	36	32			
			8	52	45	0	64	-72		4	50	44	12	58	53	6	130	123	10	26	-35			
11	18	24	9	65	-62	1	120	151	5	72	-25	13	24	-27	7	38	-35	12	39	35				
			10	19	-19	2	54	70	6	46	-40	14	28	-31	7	38	-35	12	39	35				
			11	37	41	13	52	50	3	154	-191	10	25	13	20	17	-21	9	21	17	16	19	16	
7	44	-36	14	31	26	4	69	-67	11	24	-16													
9	20	23	15	52	-36	5	93	93	12	26	-25													
13	20	-21	16	22	-22	6	18	16	13	22	19													
15	19	24	17	48	40	9	39	-43	14	22	27	1	18	-15	18	19	-23							
						10	26	-20	15	24	-12	3	30	-30	0	158	157	6	56	54				
						11	47	46	16	19	-19	4	111	-141	1	28	-30	8	68	-64				
						12	23	-23	15	24	-12	3	30	-30	0	158	157	6	56	54				
						13	40	34	1	115	136	4	111	-141	1	28	-30	8	68	-64				
						14	37	-35	2	46	49	15	24	-23	5	78	76	2	130	-157	10	41	31	
						15	24	-26	3	105	-124	15	24	-23	5	78	76	2	130	-157	10	41	31	
						16	10	4	4	26	-27													
						17	119	111	0	37	39	2	31	24	8	65	-61	4	9	-9	18	21	-23	
						18	59	80	7	8	-4	5	29	-24	9	28	25	6	23	-25				
						19	80	-77	3	47	-54	6	39	-36	11	25	25	7	12	-9	-9	5	L	
						20	29	-29	5	114	131	9	50	45	13	22	-21	8	46	-46				
						21	68	64	6	72	79	10	23	-26	14	50	-52	10	57	57				
						22	47	35	7	104	-176	11	19	20	16	47	49	12	40	-45	4	35	33	
						23	42	-34	8	35	-41	18	16	19	18	24	-19	14	34	33				
						24	27	25	9	42	35	18	16	19	18	24	-19	14	34	33				
						25	20	-24	10	23	18													
						26	15	24	11	20	-12	1	43	34	1	17	-12	2	47	-49	12	21	23	
						27	14	22	12	22	-15	2	62	55	2	77	-92	3	29	29	14	19	23	
						28	24	24	13	24	24	3	45	-40	3	26	-24	4	84	87				
						29	19	-26	14	24	-26	4	34	-25	4	62	38	4	84	87				
						30	31	21	15	31	21	5	62	38	4	62	38	4	84	87				
						31	37	39	16	35	-30	6	85	86	5	55	-56	5	55	-56				
						32	8	-4	17	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						33	84	0	7	84	0	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						34	126	-160	10	40	-37	8	100	-99	9	54	53	3	41	-34				
						35	75	7	11	28	23	9	69	59	14	19	28	4	81	71				
						36	90	97	12	30	40	10	83	80	16	20	-25	6	78	-71				
						37	29	28	14	24	-25	11	26	-27	16	20	-25	6	78	-71				
						38	29	28	15	31	21	12	38	-43										
						39	7	30	16	24	-25	11	26	-27	16	20	-25	6	78	-71				
						40	29	28	16	24	-25	11	26	-27	16	20	-25	6	78	-71				
						41	7	30	16	24	-25	11	26	-27	16	20	-25	6	78	-71				
						42	29	28	17	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						43	29	28	18	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						44	29	28	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13		
						45	29	28	20	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						46	29	28	21	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						47	29	28	22	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						48	29	28	23	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						49	29	28	24	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						50	29	28	25	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						51	29	28	26	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						52	29	28	27	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						53	29	28	28	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						54	29	28	29	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						55	29	28	30	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						56	29	28	31	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						57	29	28	32	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						58	29	28	33	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						59	29	28	34	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						60	29	28	35	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						61	29	28	36	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						62	29	28	37	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						63	29	28	38	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						64	29	28	39	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						65	29	28	40	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						66	29	28	41	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						67	29	28	42	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						68	29	28	43	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						69	29	28	44	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						70	29	28	45	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						71	29	28	46	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						72	29	28	47	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-89	1	17	13	
						73	29	28	48	19	8	7	19	8	6	95	-89	6	95	-8				

Tabelle 3. Fortsetzung.

8	17	19	8	21	-19	8	26	-24	10	18	21	4	11	L	4	34	-31	7	11	L	
9	34	34	9	13	-13	9	33	-38	11	25	31	C	51	-4C	5	42	-42	0	35	23	
10	21	-21	10	8	7	10	26	26	12	15	-18	1	59	-53	6	24	24	1	40	36	
11	35	-38	11	14	-15	11	15	21	2	25	27	7	25	27	7	25	23	2	33	-29	
12	23	26	13	21	22	12	14	-14	3	40	31	8	11	-13	3	31	31	3	31	-30	
13	19	22							3	11	L	7	35	-26	10	9	-3	4	27	24	
				1	11	L			0	31	-25	8	13	10							
	0	11	L	0	38	43	0	29	25	3	26	-24	9	32	30	6	11	L	8	11	L
1	16	-16	1	44	92	1	65	62	4	23	20	10	20	-21	0	33	25	4	18	18	
2	26	24	2	36	-40	2	61	-54	5	54	46	11	15	-17	1	14	17	6	14	-20	
3	59	54	3	10	-4	3	64	-57	6	36	-31				2	13	-16				
4	43	-39	4	11	11	4	47	44	7	45	-41				5	11	L	5	15	-17	
5	70	-60	5	32	-30	5	30	29	8	15	21				1	42	-31	6	12	12	
6	42	41	6	17	18	6	27	-26	9	19	19				2	24	22	7	25	26	
7	37	37	7	35	37	9	20	-20							3	47	40	9	16	-22	
																			3	13	10

die Strukturbestimmung zur Verfügung stehende Reflexmaterial bestand aus den Schichten $h0l-h11l$ mit einer Gesamtzahl von 2.619 unabhängigen Reflexen. Für die Berechnung der Strukturaktoren wurden das Programm DATA P2⁷ und die Atomformfaktoren von Cromer und Waber⁶ benutzt, wobei gleichzeitig die Korrektur für anormale Dispersion vorgenommen wurde. Anschliessend erfolgte eine Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit isotropen Temperaturfaktoren nach dem Programm LALS.⁷ Der Zuverlässigkeitsindex $R = [\sum |F_{\text{beob}}(hkl)| - |F_{\text{ber}}(hkl)|] / \sum |F_{\text{beob}}(hkl)|$ betrug nach mehreren Zyklen 0,125. Die Absorptionskorrektur ergab praktisch keine Verbesserung des Resultates, was dadurch erklärt wird, dass der verwendete Kristall einerseits klein war und beinahe Würzelform besass, andererseits der Absorptionsfaktor wegen der leichten orga-

nischen Liganden recht gering ist ($\mu = 171 \text{ cm}^{-1}$). Die abschliessende anisotrope Verfeinerung nach dem Blockdiagonalprogramm LALS⁷ ergab einen endgültigen Unzuverlässigkeitsindex $R = 0,106$. Die Tabelle 2 enthält die Atomlagen und die thermischen Parameter mit den Standardabweichungen, während in Tabelle 3 sämtliche beobachteten und berechneten Strukturaktoren einander gegenübergestellt sind.

DISKUSSION DER STRUKTUR UND VERGLEICH MIT DER β -PHASE

Die aus den Atomlagen berechneten Atomabstände und Winkeln mit den Standardabweichungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Bezeichnung der Sauerstoff- und Kohlenstoffatome in den vier Ligandringen geht aus der Abb. 2 hervor und ist die gleiche, wie sie

Tabelle 4. Abstände und Winkel in den Ligandringen.

(a) Abstände (in Å)				(b) Winkel (in °)			
Ce-O1	2,33(1)	O1-C2	1,26(2)	O1-Ce-O2	72,0(5)	O5-Ce-O6	73,4(5)
Ce-O2	2,32(1)	O2-C4	1,26(2)	O3-Ce-O4	71,4(5)	O7-Ce-O8	71,8(5)
Ce-O3	2,33(1)	O3-C7	1,19(3)				
Ce-O4	2,35(1)	O4-C9	1,23(3)	Ce-O1-C2	135(1)	O1-C2-O8	127(2)
Ce-O5	2,37(1)	O5-C12	1,25(3)	Ce-O2-C4	134(1)	O2-C4-C3	126(2)
Ce-O6	2,30(1)	O6-C14	1,29(3)	Ce-O3-C7	140(1)	O3-C7-C8	122(2)
Ce-O7	2,32(1)	O7-C17	1,30(2)	Ce-O4-C9	137(1)	O4-C9-C8	125(2)
Ce-O8	2,31(1)	O8-C19	1,33(2)	Ce-O5-C12	130(1)	O5-C12-C13	128(2)
				Ce-O6-C14	134(1)	O6-C14-C13	126(2)
C2-C3	1,39(3)	C1-C2	1,54(3)	Ce-O7-C17	136(1)	O7-C17-C18	126(2)
C4-C3	1,44(3)	C4-C5	1,56(4)	Ce-O8-C19	134(1)	O8-C19-C18	125(2)
C7-C8	1,47(3)	C6-C7	1,46(3)				
C9-C8	1,42(4)	C9-C10	1,53(4)	C2-C3-C4	120(2)	C12-C13-C14	122(2)
C12-C13	1,43(3)	C11-C12	1,54(3)	C7-C8-C9	122(2)	C17-C18-C19	125(2)
C14-C13	1,35(3)	C14-C15	1,50(3)	C1-C2-C3	118(2)	C11-C12-C13	120(2)
C17-C18	1,42(3)	C16-C17	1,45(3)	C3-C4-C5	117(2)	C13-C14-C15	118(2)
C19-C18	1,35(3)	C19-C20	1,50(4)	C6-C7-C8	113(2)	C16-C17-C18	122(2)
				C8-C9-10	120(2)	C18-C19-C20	123(2)
O1-O2	2,73(2)	O5-O6	2,79(2)				
O3-O4	2,74(2)	O7-O8	2,72(2)				

Tabelle 5. Atomabstände im Antiprisma^a mit den von Matković und Grdenić¹ veröffentlichten Werten in Klammern (bezüglich der Bezeichnungen siehe Abb. 2).

		s_r	l
Ce—O1	2,33(2,40)	O1—O2	2,73(2,87)
Ce—O2	2,32(2,39)	O3—O4	2,74(2,80)
Ce—O3	2,33(2,36)	O5—O6	2,79(2,77)
Ce—O4	2,35(2,37)	O7—O8	2,72(2,80)
Ce—O5	2,37(2,38)		
Ce—O6	2,30(2,40)	s	
Ce—O7	2,32(2,43)	O1—O8	2,74(3,05)
Ce—O8	2,31(2,43)	O2—O7	2,80(3,05)
		O3—O5	2,78(2,84)
		O4—O6	2,74(2,92)
		11 O2—O3	2,85(2,91)
		12 O1—O3	2,88(2,78)
		13 O1—O5	3,25(3,06)
		14 O8—O5	2,99(2,94)
		15 O8—O6	2,82(2,72)
		16 O6—O7	2,75(2,81)
		17 O7—O4	3,24(3,24)
		18 O2—O4	3,01(3,10)

^a Die Standardabweichungen betragen 0,01 Å für die Abstände Ce—O und 0,02 Å für die Abstände O—O.

von Matković und Grdenić¹ verwendet wurde. Vergleicht man die von diesen Autoren gegebenen Abstände mit den hier vorliegenden, so findet man nicht selten erhebliche Differenzen, wie auch aus Tabelle 5 entnommen werden kann, die die Abmessungen im Antiprisma enthält. Es wurden alle Abstände und Winkel für eine Formeleinheit angeführt, da aufgrund des umfangreichen Reflexmaterials die Standardabweichungen (σ) im Allgemeinen etwa 3–4 mal kleiner sind, als bei der früher veröffentlichten β -Phase des Urans und des Cers.^{3,4} Im Gegensatz dazu sind jedoch die Abstandsunterschiede für ein und denselben Bindungstyp oft erheblich grösser. Studiert man die Atomabstände für die Ligandringe des α - und β -CeA₄ und stellt Vergleiche an, so kommt man zu dem Resultat, dass alle Unterschiede soweit vorhanden für den gleichen Bindungstyp innerhalb der Standardabweichungen liegen. Dies trifft nur teilweise für die Atomabstände im Archimedischen Antiprisma d.h. für die Sauerstoffkonfiguration um das Zentralatom zu. Die gefundenen Abstände in den beiden Quadraten sind praktisch gleich gross (vergleiche in Tabelle 5 mit Abb. 2). Die Werte für s und s_r sind hier gemeint, was also bedeutet, dass die Realstruktur kaum oder nur sehr wenig vom Ideal abweicht. Dies bedeutet hier, dass die von Liganden umspannten Seiten nicht verkürzt wurden. Nicht zuletzt wird das auch durch den kleinen Winkel, den die beiden Quadrate im Antiprisma miteinander einschliessen, er beträgt nur 1,5°, dokumentiert. Im Gegensatz hierzu zeigen die übrigen Kantenlängen im Archimedischen Antiprisma (näm-

lich 11–18) verhältnismässig grosse Abweichungen (bis zu 0,5 Å). Bei dieser Gelegenheit kann festgestellt werden, dass diese geringeren Standardabweichungen von erheblicher Bedeutung sind, da sie sichere Schlüsse über Differenzen von Atomabständen erlauben.

Abschliessend wird der Versuch unternommen, die Grundkonzeption für das Bauprinzip und deren Unterschiede für die beiden Phasen zu skizzieren. Man kann sagen, dass es die unterschiedliche Deformation der Formeleinheiten im Kristallgitter ist, die letztlich zur Existenz zweier verschiedener Phasen führt.

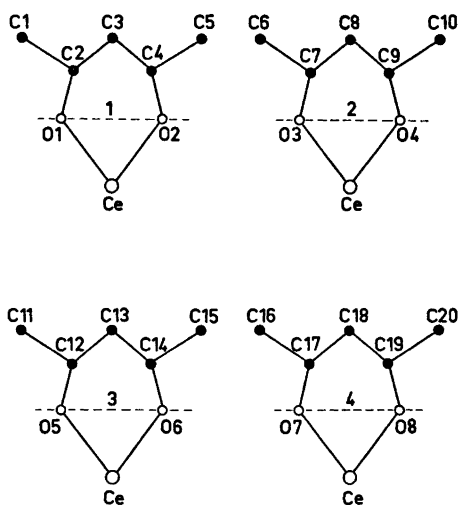


Abb. 3. Die Bezeichnung der Atome in den vier Ligandringen samt deren Abwinkelung. Sie beträgt: 15,9, 11,8, 16,9 und 19,6° für Ligand 1, 2, 3 und 4.

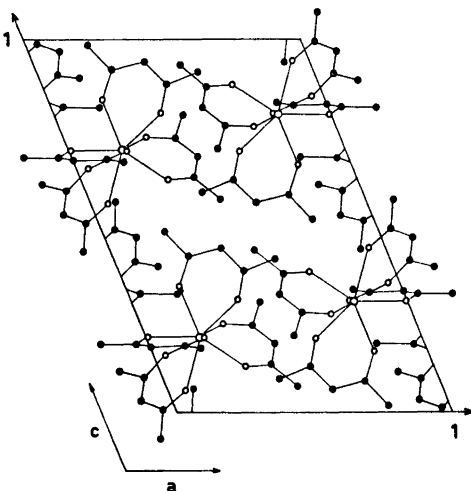


Abb. 4. Die Projektion einer Elementarzelle auf ac (○ Cer, o Sauerstoff, ● Kohlenstoff).

Mit Deformation wird die bereits vorher beschriebene Abwinkelung der Ligandringe um eine gedachte Verbindungslinie Sauerstoff-Sauerstoff gemeint. Abbildung 3 auf Seite 407 in Lit. 3 und Abbildung 2 auf Seite 414 in Lit. 4 veranschaulichen die typischen Merkmale der β -Phase. Die Abwinkelung je zweier Ligandringe zueinander resultiert in einer «zusammengepressten» Formeleinheit, die beinahe doppelt so lang als breit ist. In der erstgenannten Abbildung sieht man die Verzahnung der Formeleinheit zum Kristallgitter. In der vorliegenden Arbeit ist in Abbildung 4 der Versuch gemacht worden, das davon so verschiedene α - CeA_4 , dessen Liganddeformation aus Abbildung 1 hervorgeht, in einer Elementarzelle durch Projektion auf $a-c$ zu zeigen. Man sieht leicht, dass hier die α - CeA_4 -Formeleinheit eine runde, sperrige Form angenommen hat. Man kann annehmen, dass die beiden Phasen betreffend ihres Energieinhaltes weitgehend identisch sind, wodurch auch die eingangs erwähnte Kristallisation aus dem gleichen Lösungsmittel unter nahezu gleichen Bedingungen erklärt werden kann.

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 sei hier für sein grosses Interesse und wertvolle Kritik herzlichst gedankt.

LITERATUR

1. Matković, B. und Grdenić, D. *Acta Crystallogr.* 16 (1963) 456.
2. Silverton, J. V. und Hoard, J. L. *Inorg. Chem.* 2 (1963) 243.
3. Titze, H. *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 399.
4. Titze, H. *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 405.
5. Lindquist, O. und Wengelin, F. *Ark. Kemi* 28 (1967) 179.
6. Cromer, D. T. und Waber, J. T. *Acta Crystallogr.* 18 (1965) 104.
7. Am Institut f. Anorg. Chemie modifiziert: DATAP 2 von Coppens, P., Leiserowitz, L. und Rabinovich, D., LALS von Gantzel, P., Sparks, R. und Truebold, K. und DISTAN von Zalkin, A.

Eingegangen am 10. Juni 1974.