

# Zum räumlichen Bau von $\beta$ -Diketon-Komplexen vierwertiger Kationen mit der Koordinationszahl 8. Die Kristallstruktur von Cer-Tetrakis-(Dibenzoylmethan)

VON LEOPOLD WOLF UND HARTMUT BÄRNIGHAUSEN\*

Institut für anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität, Leipzig, Deutschland

(Eingegangen am 17. Juni 1959)

As a step towards the structure determination of the thorium, cerium and uranium tetrakis-dibenzoylmethanes, the [001] and [100] electron-density projections of the Ce complex have been determined. The signs of the  $F$ 's were determined by the isomorphous-replacement method from Weissenberg photographs of spherical crystals. The ambiguity in the heavy-atom  $z$  parameters, found by trial and error, was resolved by spatial considerations, and a structure is proposed. The idealized structure shows an eight-fold coordination of the quadrivalent heavy atom by oxygen, the symmetry of the arrangement being bis-disphenoidal ( $4_2m$ ).

## 1. Einleitung

In neuerer Zeit sind zahlreiche präparative und physikalisch-chemische Arbeiten über  $\beta$ -Diketone und deren Metallkomplexe erschienen. Strukturprobleme wurden bei diesen Verbindungen in erster Linie mit Hilfe der Infrarotspektroskopie gelöst, während Röntgenmethoden kaum zur Anwendung kamen. Das ist verständlich, da letztere nur bei weitgehender methodischer Verfeinerung zu exakten Aussagen über Bindungsverhältnisse führen; sie geben aber ein zuverlässiges Bild vom räumlichen Bau, der in dieser Arbeit hauptsächlich interessiert.

Vollständige röntgenographische Strukturuntersuchungen liegen bisher lediglich von inneren Komplexen zwei- und dreiwertiger Kationen mit Acetylaceton als Ligand vor. Schugam (1951) und Koyama, Saito & Kuroya (1953) bewiesen am Cu(II)-bis-(acetylaceton)† die erwartete plane Konfiguration des Moleküls mit nahezu quadratischer Koordination der Carbonylsauerstoffe um das Zentralatom. Im Falle des Fe(III)-tris-(acetylaceton)‡ konnte Roof (1956) die Oktaeder- vorstellung für das Koordinationspolyeder bestätigen.

Es war das Ziel vorliegender Arbeit, für vierwertige Kationen mit der Koordinationszahl 8 den räumlichen Bau der  $\beta$ -Diketon-Komplexe aufzuklären.\* Als geeigneten Liganden bei Zentralatomen wie Thorium, Cer und Uran wählten wir das Dibenzoylmethan, da mit diesem  $\beta$ -Diketon an Luft beständige, gut kristallisierende Komplexe erhalten werden konnten. In einer früheren Mitteilung (Wolf & Bärnighausen, 1957) haben wir die Kristalldaten von Thorium-tetrakis-(dibenzoylmethan) und den isotypen Komplexen des vierwertigen Cers und Urans bereits veröffentlicht (vgl. Tabelle 1). Inzwischen ist die Thorium-Verbindung auch von anderer Seite (Wait & Comyns, 1958) beschrieben worden; die Ergebnisse beider Arbeiten stimmen gut überein. In Fortsetzung unserer Untersuchungen teilen wir zwei Elektronendichteprojektionen von Cer-tetrakis-(dibenzoyl-methan) und den daraus abgeleiteten Strukturvorschlag mit. Die Verfeinerung der Struktur war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

## 2. Strukturbestimmung

Die relativen Intensitäten der Reflexe ( $hk0$ ) und ( $0kl$ ) von Cer- und Thorium-tetrakis-(dibenzoylmethan) erhielten wir aus Weissenberg-Aufnahmen (Cu  $K$ -Strahlung) unter Benutzung der 'multiple film'- und 'multiple exposure'-Technik durch Photometrieren der Filme mit dem Zeiss-Schnellphotometer. Ausser Lorentz- und Polarisationsfaktor wurde der Einfluss der Absorption berücksichtigt (für Cu  $K\alpha$ -Strahlung berechneter linearer Absorptionskoeffizient  $\mu$  des Cer-Komplexes  $85 \text{ cm}^{-1}$ , des Thorium-Komplexes  $110 \text{ cm}^{-1}$ ). Wir erreichten eine zuverlässige Absorptionskorrektur (Tabelle hierzu von Evans & Ekstein, 1952)

Tabelle 1. Kristalldaten

	Cer-tetrakis- (dibenzoyl- methan)	Thorium-tetrakis- (dibenzoyl- methan)	Uran-tetrakis- (dibenzoyl- methan)
$a$ (Å)	$10,320 \pm 0,002$	$10,398 \pm 0,002$	$10,303 \pm 0,002$
$b$ (Å)	$20,109 \pm 0,003$	$20,298 \pm 0,003$	$20,136 \pm 0,003$
$c$ (Å)	$23,514 \pm 0,005$	$23,334 \pm 0,005$	$23,613 \pm 0,005$

Raumgruppe:  $Pccn$ ;  $Z = 4$ .

\* Gegenwärtige Anschrift: Chemisches Laboratorium der Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg i. Br., Deutschland.

† Von Shibata & Sone (1956) wurde Cu(II)-bis-(acetylaceton) mittels Elektronenbeugung untersucht. Bullen (1957) veröffentlichte die Kristalldaten von Beryllium-bis-(acetylaceton).

‡ Von Schugam & Schkolnikowa (1956) ist eine kurze Mitteilung über die Kristallstrukturen der Aluminium- und Chrom-acetylacetonate erschienen.

\* Grdenić und Matković (1958) haben über die Struktur von Thorium-tetrakis-(acetylaceton) eine vorläufige Mitteilung veröffentlicht, auf die wir erst nach Abschluss unserer Arbeiten durch das Referat im Chemischen Zentralblatt aufmerksam wurden.

durch Verwendung kleiner Einkristallkugeln (Radien zwischen 0,009 und 0,012 cm.), die nach dem Prinzip von Bond (1951)\* erhalten werden konnten. Die Grobjustierung der Kügelchen in Richtung der rhombischen Achsen erfolgte nach Auslöschungslagen zwischen gekreuzten Nicols. Bei mehreren auf diese Art vorbereiteten Kristallkugeln wurde jeweils die zufällig justierte Achse  $a$ ,  $b$  oder  $c$  aus dem Schichtlinienabstand von Schwenkaufnahmen ermittelt und — wenn die gewünschte Richtung vorlag — nach der Methode von Kratky & Krebs (1936) auf Bruchteile eines Grades genau justiert.

Mit den von uns (1957) bereits veröffentlichten, nach 'trial and error' ermittelten Parametern der schweren Atome Cer und Thorium

$$\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8} \pm \Delta z; \frac{3}{4}, \frac{3}{2}, -\frac{1}{8} \pm \Delta z; \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{5}{8} \pm \Delta z; \frac{3}{4}, \frac{3}{2}, \frac{3}{8} \pm \Delta z$$

(mit  $\Delta z = 0,015 \pm 0,002$  für Thorium und  $0,018 \pm 0,002$  für Cer)

wurde die Vorzeichenbestimmung der Strukturformfaktoren möglich. Wir wendeten die Methode des isomorphen Ersatzes (Austausch von Cer und Thorium) in der modifizierten Form nach Hargreaves (1957) auf die Reflexe ( $hk0$ ) und ( $0kl$ ) an.

Besonders einfach und zuverlässig gestaltete sich die Vorzeichenbestimmung der  $F_{hk0}$ -Werte, da die schweren Atome bei der betrachteten speziellen Projektion (Symmetrie der ebenen Punktgruppe  $cm$ ) im Symmetriezentrum liegen und somit zu jedem Reflex mit ihrem Maximalwert beitragen. Es ist zweckmässig, als Nullpunkt der Projektion das Zentralatom zu wählen, weil dann dessen Strukturformfaktor stets positiv wird.

Bei der Zone  $[0kl]$  sind alle Reflexe mit  $l = 2n + 1$  systematisch ausgelöscht; demgemäss wiederholt sich die Elektronendichteprojektion (Symmetrie der ebenen Punktgruppe  $pmg$ ) bereits nach der halben Gitterkonstanten in  $c$ -Richtung. Damit verbunden wird die Doppeldeutigkeit des  $z$ -Parameters der Zentralatome — allerdings nur für die Projektion — gegenstandslos, da beide Werte, wie sich leicht zeigen lässt, zum gleichen, lediglich durch die Lage des Nullpunktes unterscheidbaren Projektionsbild der Elektronendichte führen. Der Beitrag der schweren Atome zu den  $F_{0kl}$ -Werten hängt wegen des freien Parameters  $z$  trigonometrisch vom  $l$ -Index ab, so dass in ungünstigen Fällen (Beitrag von Cer bzw. Thorium sehr klein) das Vorzeichen des Strukturformfaktors nicht oder nur unzuverlässig angegeben werden kann. Das trifft besonders für die Reflexe ( $0k2$ ) mit  $k = 2n$  zu. Der überragend starke Reflex ( $042$ ) musste daher aus Sicherheitsgründen mit beiden Vorzeichen berücksichtigt werden; die eine Möglichkeit liess sich jedoch durch Vergleich mit der ersten Elektronendichteprojektion ausschliessen. Eventuell fehlerhafte Vorzeichen von Struktur-

faktoren kleineren Betrags konnten neben der grossen Zahl sicherer Werte keine prinzipielle Änderung der Elektronendichte verursachen. Die Methode des isomorphen Ersatzes war nur bis zu Reflexen mit  $l = 10$  zuverlässig anwendbar, da mit steigenden  $l$ -Werten die Differenz der  $z$ -Parameter von Cer und Thorium zunehmend abweichende Strukturformfaktoren ergibt. Für mittlere bis hohe Beugungswinkel wurde das Vorzeichen nach der Methode des schweren Atoms festgelegt. Wegen des offensichtlich steileren Intensitätsabfalls bei den leichten Atomen Kohlenstoff und Sauerstoff wird ohnedies der Beitrag von Cer bzw. Thorium zu höheren Werten  $\sin \theta / \lambda$  hin mit grosser Wahrscheinlichkeit überwiegen.\* Bei niederen Beugungswinkeln hätte dagegen die Methode des schweren Atoms in einigen Fällen [(240), (0,0,10), (082) und (0,14,2)] das falsche Vorzeichen ergeben, wobei allerdings nur die Elektronendichteprojektion auf (001) durch den starken Reflex (240) erheblich gestört worden wäre.

Tabelle 2. Relative experimentelle Werte  $F$  der Strukturformfaktoren für die Zone  $[hk0]$

(Umrechnung auf absolute Werte  $F_0$  bei Annahme isotroper Temperaturschwingung nach  $F_0 = 8,3F \exp 3,3 \sin^2 \theta / \lambda^2$ )

$h \cdot k$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
0			34		20		13		10		7		5	
1		32		41		26		10		7		5		2
2		39		6		24		18		9		6		2
3		5		6		15		10		9		5		2
4		20		-32		15		11		10		7		4
5		40		6		8		11		9		5		-
6		32		8		24		12		11		8		4
7		26		16		18		11		8		5		2
8		21		18		22		10		10		5		2
9		23		6		13		10		7		5		2
10		25		18		15		9		10		4		2
11		18		15		10		8		4		4		
12		12		15		15		9		6		3		
13		13		12		11		8		5		2		
14		13		16		6		6		9		5		
15		12		11		9		10		5				
16		9		11		10		8		6		3		
17		11		13		7		5		4				
18		8		12		6		7		5				
19		8		8		3		4		2				
20		5		8		7		6		4				
21		7		6		6		4						
22		5		7		5		4						
23		4		6		3								
24		4		6		3								
25		4		4										

In den Tabellen 2 und 3 sind die relativen experimentellen Werte und die ermittelten Vorzeichen der Strukturformfaktoren von Cer-tetrakis-(dibenzoylmethan) angegeben, mit denen Fouriersynthesen der Zonen  $[hk0]$  und  $[0kl]$  gerechnet wurden. Wir wählten für die Synthesen den Cer-Komplex, da gegenüber der Thoriumverbindung der Beitrag des schweren Atoms zu den Strukturformfaktoren nicht so extrem hoch ist,

\* Das schwere Atom trägt nur zu Reflexen ( $hkl$ ) mit  $l = 2n$  bei, so dass die ungeradzahigen Schichtlinien auf Drehkristalldiagrammen um  $[001]$  gut den wesentlich steileren Intensitätsabfall mit steigendem Beugungswinkel, wie er durch die leichten Atome verursacht wird, erkennen lassen.

\* Von Sándor & Gado (1956) wurde ein Apparat mit dem gleichen Prinzip beschrieben.

Tabelle 3. *Relative experimentelle Werte  $F$  der Struktur Faktoren für die Zone [0kl]*

(Umrechnung auf absolute Werte  $F_0$  bei Annahme isotroper Temperaturschwingung nach  $F_0 = 8,0F \exp 4,0 \sin^2 \theta / \lambda^2$ )

k \ l	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	
0	-12	-26	4	11	13	-6	9	-6	4	5	-4	-	-	-	-	-
1	-36	6	10	-10	-8	21	-	-10	3	6	-6	-	5	-	-	-
2	-41	10	42	-10	-11	11	13	-11	-	6	-6	4	-	-	-	-
3	18	-12	-17	9	24	-16	2	11	2	-7	4	-	-	-	-	-
4	20	-44	-25	5	12	-7	-12	14	-5	-9	-	2	-4	-	-	-
5	-5	23	20	-8	-21	19	-	-9	7	6	-6	-	3	-	-	-
6	-32	15	11	-10	-28	11	3	-15	6	2	-6	-	3	-	-	-
7	19	-14	-12	19	9	-15	-	10	-	-5	4	2	-3	-	-	-
8	21	3	-8	13	6	-9	-5	12	-5	-4	5	5	-2	-	-	-
9	-15	15	9	-9	-10	11	-	-7	-	5	-3	-2	2	-	-	-
10	-25	10	13	-4	-7	11	4	-5	4	8	-	3	2	-	-	-
11	21	-6	-11	7	4	-8	4	7	-5	-6	3	2	-1	-	-	-
12	-5	-15	5	11	-11	-2	11	-	-5	2	2	-2	-	-	-	-
13	-14	-	10	-10	-6	11	-	-8	2	3	-	-	-1	-	-	-
14	-13	-2	8	-8	-4	8	-	-12	-	7	-2	-2	2	-	-	-
15	9	-4	-5	5	6	-13	-	7	-	-2	-	-	2	-	-	-
16	9	-2	-9	4	8	-11	-3	8	-	-5	-	-	2	-	-	-
17	-10	7	9	-9	-	6	-	-6	-	2	-2	-	-	-	-	-
18	-9	6	10	-12	-4	7	3	-6	-	5	-	-	-	-	-	-
19	9	-10	-7	8	3	-5	-	5	-	-2	-	-	-	-	-	-
20	5	-	-5	8	7	-6	-	5	-	-3	-	-	-	-	-	-
21	-8	2	5	-5	-3	4	-	-3	-	-	-	-	-	-	-	-
22	-5	-	7	-	-4	5	-	-4	-	-	-	-	-	-	-	-
23	7	-	-5	4	1	-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	4	-	-5	3	2	-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25	-5	1	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

und demzufolge bei gleicher Messgenauigkeit der  $F$ -Werte eine bessere Auflösung der leichten Atome erwartet werden musste. Die Figuren 1 und 2 zeigen jeweils den asymmetrischen Teil der Elektronendichteprojektionen und die daraus abgeleitete

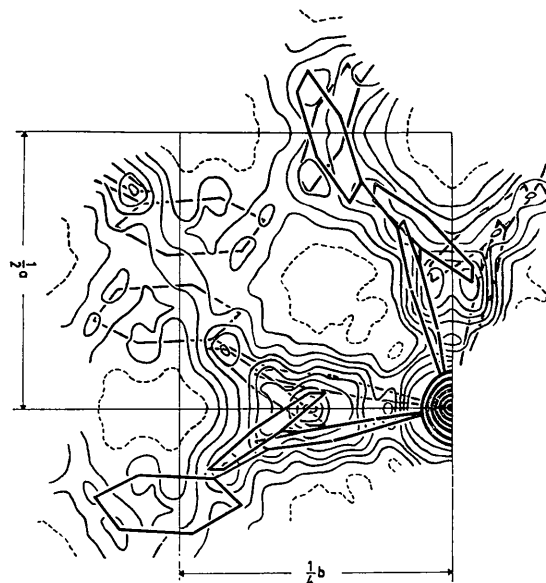


Fig. 1. Asymmetrischer Teil der [001]-Elektronendichteprojektion von Cer-tetrakis-(dibenzoylmethan) mit schematisierter Anordnung der Atome. Die kräftigen Konturen um Cer im Nullpunkt der Projektion geben eine zehnfach höhere Elektronendichte gegenüber den übrigen Linien an. Ausgezogene Striche: Asymmetrischer Teil eines Moleküls, dessen Atome in Tabelle 3 nach der Bezifferung der Fig. 4 aufgestellt sind; unterbrochene Striche: Teile von Nachbarmolekülen.

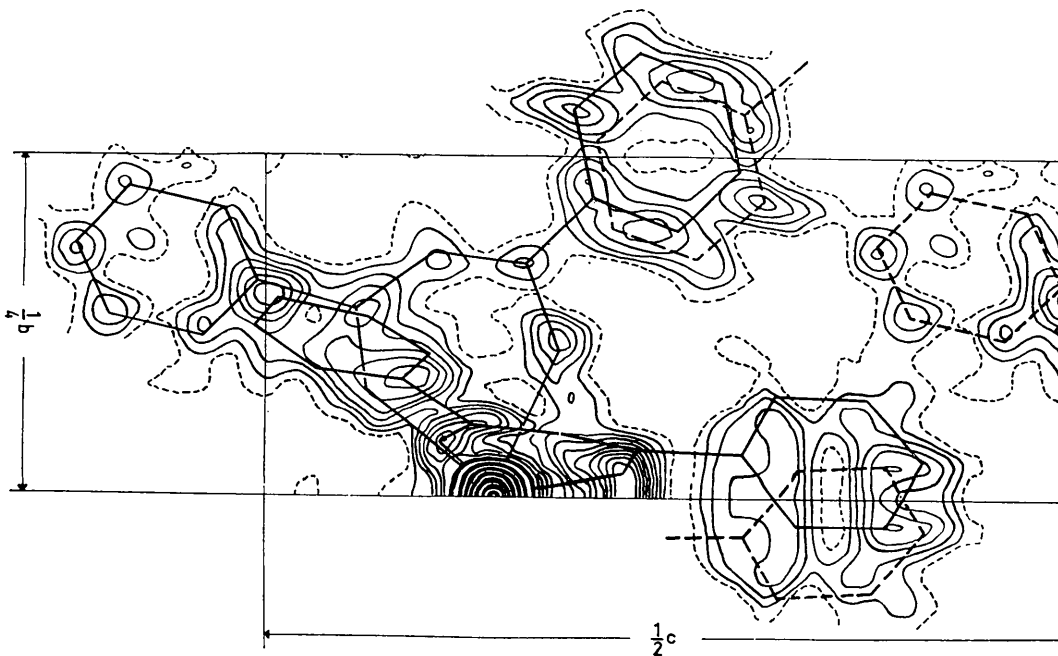


Fig. 2. Asymmetrischer Teil der [100]-Elektronendichteprojektion von Cer-tetrakis-(dibenzoylmethan) mit schematisierter Anordnung der Atome. Die kräftigen Konturen um Cer geben eine zehnfach höhere Elektronendichte gegenüber den übrigen Linien an. Ausgezogene Striche: Asymmetrischer Teil eines Moleküls dessen Atome in Tabelle 3 nach der Bezifferung der Fig. 5 aufgestellt sind; unterbrochene Striche: Teile von Nachbarmolekülen und ein Teil der spiegelsymmetrischen Molekülhälfte.

Anordnung der Atome. Der Auswertung liegen bekannte Bindungslängen und -winkel sowie chemische Strukturvorstellungen über das Dibenzoylmethan zugrunde. In Tabelle 4 sind die Parameter sämtlicher Atome mit Ausnahme des Wasserstoffs aufgeführt, wobei für die leichten Atome Kohlenstoff und Sauerstoff die Unsicherheit schon in der zweiten Stelle nach dem Komma liegen kann.

Tabelle 4. *Atomparameter des asymmetrischen Molekülteils von Cer-tetrakis-(dibenzoylmethan) in der Raumgruppe Pccn*

Cer besetzt die spezielle vierzählige Punktlage (c) mit den Koordinaten  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z; \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \bar{z}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+z; \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}-z$ .

Die übrigen Atome liegen in der allgemeinen achtzähligen Punktlage (e) mit den Koordinaten

$$x, y, z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, z; \frac{1}{2}+x, \bar{y}, \frac{1}{2}-z; \bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z;$$

$$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \bar{z}; \frac{1}{2}-x, y, \frac{1}{2}+z; x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z.$$

Atom	Nr.	x	y	z	Nr.	x	y	z
Ce	1	0,250	0,250	0,142				
CH	2	0,422	0,057	0,255	19	-0,121	0,157	0,030
CH	3	0,470	0,012	0,293	20	-0,203	0,127	-0,009
CH	4	0,465	-0,055	0,283	21	-0,325	0,107	0,009
CH	5	0,412	-0,077	0,232	22	-0,363	0,117	0,064
CH	6	0,368	-0,055	0,191	23	-0,281	0,147	0,102
C	7	0,373	0,032	0,204	24	-0,160	0,167	0,085
C	8	0,320	0,080	0,162	25	-0,073	0,199	0,128
CH	9	0,310	0,070	0,104	26	-0,087	0,206	0,185
C	10	0,291	0,112	0,057	27	-0,010	0,219	0,232
C	11	0,291	0,094	-0,004	28	-0,039	0,221	0,296
CH	12	0,359	0,040	-0,026	29	-0,126	0,177	0,319
CH	13	0,359	0,025	-0,083	30	-0,155	0,179	0,376
CH	14	0,291	0,065	-0,119	31	-0,097	0,226	0,410
CH	15	0,223	0,119	-0,098	32	-0,010	0,271	0,387
CH	16	0,223	0,134	-0,040	33	0,019	0,269	0,350
O	17	0,305	0,141	0,181	34	0,044	0,211	0,108
O	18	0,271	0,174	0,064	35	0,111	0,236	0,225

Die angegebenen Parameter dienen zu Struktur-factorberechnungen unter Benutzung von Atomformfaktoren der neutralen Atome Cer, Kohlenstoff und Sauerstoff aus den *Internationalen Tabellen* (1935). Durch Vergleich der berechneten Strukturformfaktoren mit den relativen experimentellen  $F$ -Werten wurden die 'scale'-Faktoren und isotrope Temperaturfaktoren für die Zonen  $[hk0]$  und  $[0kl]$  ermittelt (Zahlenwerte in den Tabellen 2 und 3). Die Annahme isotroper Temperaturschwingungen im Gitter ist eine grobe Näherung, wie sich auf den Fourierprojektionen an der elliptischen Elektronendichteverteilung um den Schwerpunkt des Zentralatoms deutlich erkennen lässt. Auch müsste für die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome ein grösserer als der mitgeteilte, praktisch vom Cer allein abhängige Temperaturfaktor gelten, wenn eine bessere Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Strukturformfaktoren bei höheren Beugungswinkeln erzielt werden soll. Zur qualitativen Bestätigung des letzteren sei nochmals auf die ungeradzähligen Schichtlinien von Drehkristalldiagrammen um  $[001]$  hingewiesen (vgl. die Fussnote auf Seite 779), deren steiler Intensitätsabfall nur teilweise durch das rasche Abklingen des Atomformfaktors leichter Atome erklärbar ist. Als weiterer anschaulicher Beleg sind in Fig. 3 die experimentellen Strukturformfaktoren  $F_o$  der Zone  $[hk0]$  ohne Berücksichtigung des Temperaturfaktors gegen  $\sin \theta/\lambda$  aufgetragen

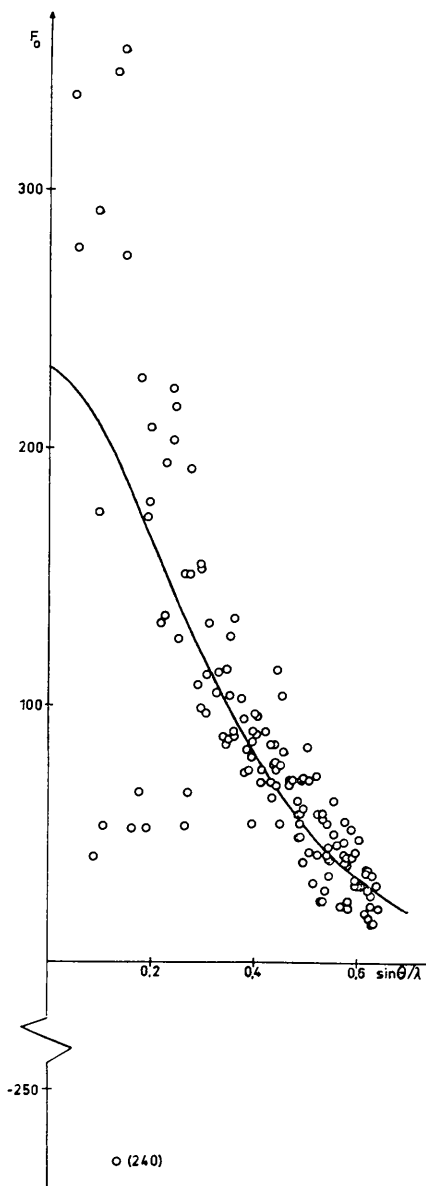


Fig. 3. Vergleich zwischen den experimentellen Strukturformfaktoren  $F_o$  der Zone  $hk0$  und dem berechneten Cer-Beitrag  $F_{Ce}$  in Form der ausgezogenen Kurve

$$(F_{Ce} = 4f_{Ce} \exp - 3,3 \sin^2 \theta/\lambda^2).$$

und mit dem berechneten Cer-Beitrag in Form der ausgezogenen Kurve verglichen. Schon ab  $\sin \theta/\lambda = 0,3$  liegen alle  $F_o$ -Werte relativ nahe an der Kurve, so dass der Beitrag der leichten Atome zum Strukturformfaktor nur gering sein kann; bei hohen Beugungswinkeln sind die Abweichungen fast ausschliesslich durch die anisotrope Temperaturschwingung des Cers bedingt.

Als Beleg für die Genauigkeit der Strukturbestimmung geben wir in Tabelle 5 einen Vergleich zwischen berechnetem und experimentellem Beitrag der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome zu den Strukturformfaktoren

Tabelle 5. Vergleich zwischen experimentellem und berechnetem Beitrag der Liganden des Cer-tetrakis-(dibenzoylmethan) zum Strukturfaktor für die Zonen  $[hk0]$  und  $[0kl]$

( $F'_o$  = Rest des experimentell ermittelten Struktur factors nach Abzug des Cer-Beitrags)

$F'_c$  = berechneter Beitrag der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome zum Strukturfaktor)

h k 0	$F'_o \cdot 10^{-1}$	$F'_c \cdot 10^{-1}$	h k 0	$F'_o \cdot 10^{-1}$	$F'_c \cdot 10^{-1}$	h k 0	$F'_o \cdot 10^{-1}$	$F'_c \cdot 10^{-1}$
0 2 0	-11	14	3 3 0	-14	-10	1 9 0	5	4
1 1 0	5	2	2 6 0	-12	-10	5 1 0	10	10
1 3 0	-18	-21	1 7 0	5	5	4 6 0	7	6
2 0 0	8	10	3 5 0	-15	-10	0 10 0	9	5
0 4 0	-4	-4	4 0 0	0	-4	5 3 0	-1	-3
2 2 0	-16	-19	0 8 0	1	-2	2 10 0	2	5
1 5 0	15	17	4 2 0	5	8	3 9 0	-10	-13
2 4 0	-50	-48	4 4 0	-3	-5	5 5 0	-8	-14
3 1 0	17	23	2 8 0	-1	5	1 11 0	5	2
0 6 0	9	6	3 7 0	-2	0	4 8 0	7	6
0 k 1	$F'_o \cdot 10^{-1}$	$F'_c \cdot 10^{-1}$	0 k 1	$F'_o \cdot 10^{-1}$	$F'_c \cdot 10^{-1}$	0 k 1	$F'_o \cdot 10^{-1}$	$F'_c \cdot 10^{-1}$
0 0 2	-5	-3	0 0 8	-3	-1	0 9 4	8	9
0 2 0	-11	-14	0 1 8	6	6	0 7 8	6	5
0 1 2	-7	-10	0 7 2	-2	-2	0 10 0	-9	-5
0 2 2	3	1	0 5 6	2	5	0 5 10	-15	-12
0 3 2	-7	-7	0 2 8	3	0	0 10 2	7	6
0 0 4	-1	1	0 3 8	-6	-5	0 9 6	-4	-3
0 1 4	-4	-7	0 7 4	-5	-6	0 0 12	-1	2
0 4 0	-5	-4	0 6 6	2	3	0 1 12	5	10
0 2 4	15	19	0 8 0	1	-3	0 6 10	-4	0
0 4 2	-32	-38	0 4 8	-1	1	0 10 4	-2	-5
0 3 4	-1	2	0 8 2	7	10	0 8 8	-5	-7
0 0 6	-9	-11	0 5 8	7	5	0 2 12	9	0
0 5 2	16	16	0 0 10	28	25	0 3 12	-1	-3
0 4 4	-2	-3	0 8 4	9	9	0 11 2	6	2
0 1 6	-8	-11	0 7 6	3	5	0 7 10	2	1
0 2 6	4	5	0 1 10	1	2	0 4 12	-9	-10
0 6 0	-8	-6	0 2 10	-5	1	0 10 6	9	4
0 5 6	1	1	0 5 2	3	9	0 9 8	3	4
0 5 4	12	14	0 3 10	-15	-18	0 11 4	6	0
0 6 2	9	10	0 3 10	15	18	0 5 12	6	7
0 4 6	-7	-9	0 8 6	3	3	0 8 10	4	5
0 6 4	-8	-8	0 4 10	9	8			

des ersten Bereichs (0 bis  $0,3 \sin \theta/\lambda$ ) wieder. Das schwere Atom Cer, dessen Parameter zuverlässig bekannt sind, wurde dabei bewusst ausgeschlossen, da es

wegen seines grossen Beitrags eine wesentlich bessere Übereinstimmung vortäuscht. So ergibt sich für die Zone  $[hk0]$  ohne Berücksichtigung des schweren Atoms der Diskrepanzfaktor  $R$  zu 0,29, während bei Einbeziehung von Cer  $R$  auf 0,13 absinkt. Die analogen Werte für die Zone  $[0kl]$  sind 0,34 und 0,15.

### 3. Diskussion

Die Elektronendichteprojektionen auf (001) und (100) (vgl. Fig. 1 und 2) zeichnen sich infolge spezieller Auslöschungsgesetze der den Fouriersynthesen zugrunde liegenden Interferenzen ( $hk0$ ) und ( $0kl$ ) durch charakteristische Symmetrieerhöhungen gegenüber der Raumgruppensymmetrie aus. Dementsprechend ist es mit den ermittelten Daten der vorliegenden Strukturbestimmung prinzipiell nicht möglich, den sterischen Bau und die gegenseitige Anordnung der Moleküle eindeutig abzuleiten. Gleichwohl möchten wir an dieser Stelle einen dreidimensionalen Strukturvorschlag mitteilen, den wir auf Grund sorgfältiger Erwägungen für recht wahrscheinlich halten. Die Fig. 4 und 5 stellen die angenommene Struktur in den Blickrichtungen  $[001]$  und  $[100]$  dar.

Die räumliche Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle entspricht angenähert einem rhombisch-innenzentrierten Gitter, wie sich aus den Parametern der Molekülschwerpunkte (Cer) leicht ableiten lässt, und weicht nur insofern von der theoretischen

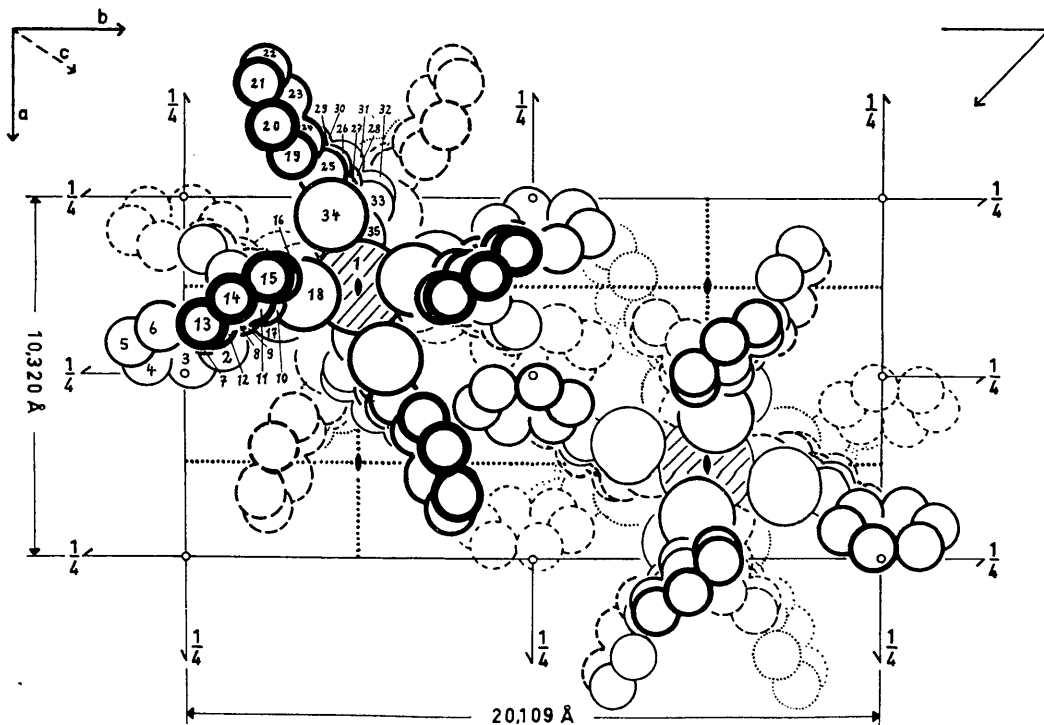


Fig. 4. Vorgeschlagene Struktur von Cer-tetrakis-(dibenzoylmethan) in  $[001]$ -Blickrichtung. Die vier Moleküle der Elementarzelle liegen paarweise auf den zweizähligen Achsen hintereinander. Symbolik der Symmetrie-Elemente nach den *International Tables* (1952).

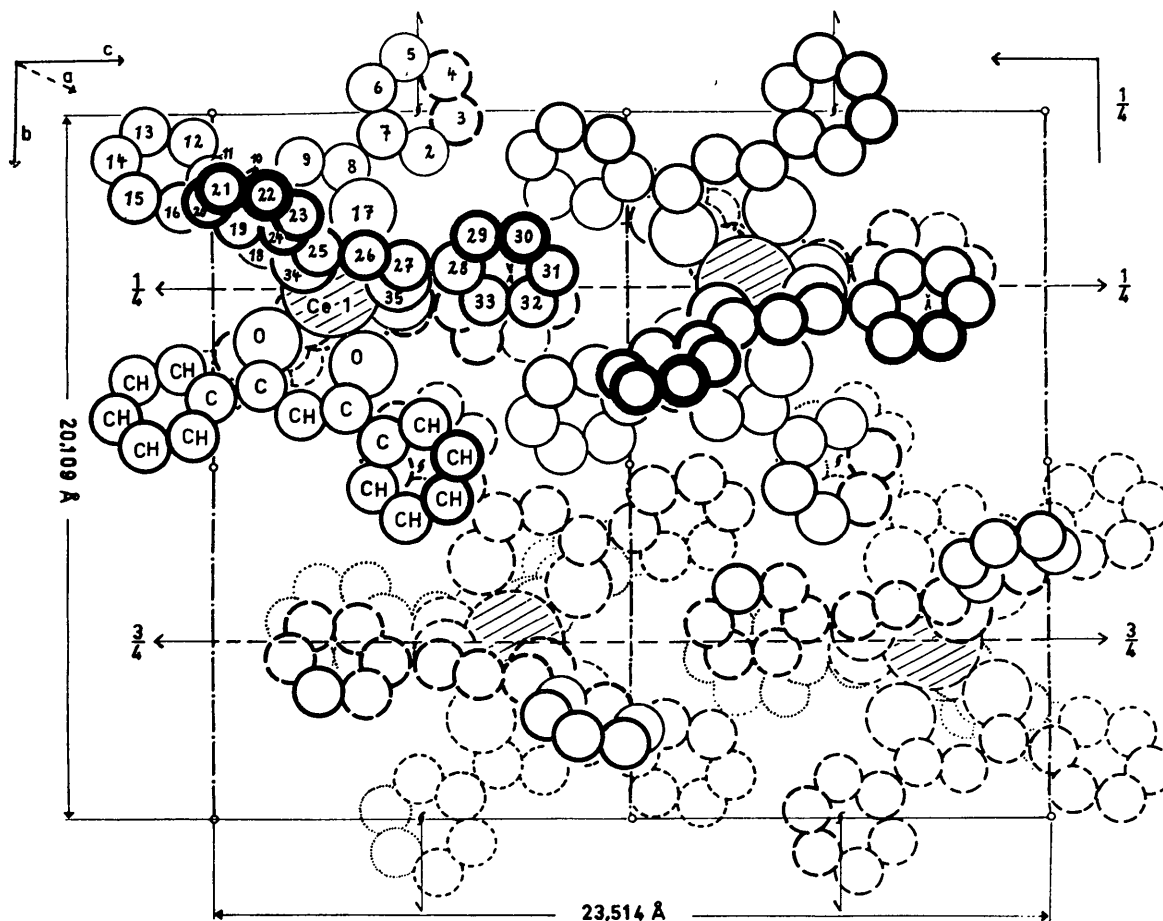


Fig. 5. Vorgeschlagene Struktur von Cer-tetrakis-(dibenzoylmethan) in [100]-Blickrichtung. Die Parameter der bezifferten Atome sind in Tabelle 3 aufgeführt. Symbolik der Symmetrie-Elemente nach den *International Tables* (1952).

Anordnung ab, als das Zentrumsmolekül des betrachteten Gitterkomplexes um knapp 7% in [001]-Richtung ausgelenkt ist. Die geringe, zunächst dem Vorzeichen nach unbestimmte Verschiebung aus der Ideallage bedingt die Doppeldeutigkeit des freien Cer-Parameters  $z$  und ergibt eine sterisch und energetisch günstigere Packung im Gitter. Mit der plausiblen Annahme, dass sich Atome benachbarter Moleküle nur bis zum Abstand von der Waals'scher Kräfte nähern können, lässt sich durch Diskussion der beiden möglichen Fälle bei festgelegtem Nullpunkt das negative Vorzeichen der Verschiebung zuverlässig ausschließen. Die Schwerpunkte der betreffenden Sechsringe besitzen bei der als richtig angenommenen Struktur einen Abstand von etwa 5 Å, während sie sich bei der ausgeschlossenen Möglichkeit auf knapp 2 Å nähern müssten (vgl. Fig. 2 oder 5).

Von besonderem Interesse ist die Struktur innerhalb der Moleküle. Leider lassen sich wegen der geringen Genauigkeit, mit der die Parameter der leichten Atome festgelegt werden konnten, keine bindungstheoretischen Schlüsse ziehen; demgemäß soll auch auf die Wiedergabe von Bindungslängen und -winkeln ver-

zichtet werden. An dieser Stelle sei lediglich die räumliche Anordnung der Liganden um das Zentralatom in den isotypen Dibenzoylmethan-Komplexen des Cers, Thoriums und Urans diskutiert. Wie nach chemischen Strukturvorstellungen erwartet wurde, ist das Zentralatom von vier Dibenzoylmethan-Enolationen in der Weise umhüllt, dass die Sauerstoffatome der Carbonylgruppen die 8 Koordinationsstellen des vierwertigen Kations einnehmen. Abgesehen von einer geringen, wahrscheinlich durch sterische Wechselwirkungen zwischen den Molekülen bedingten Neigung der Phenylgruppen gegen die Chelatringebenen, besitzen die Liganden plane Konfiguration. Die idealisierte räumliche Anordnung letzterer um das Zentralatom lässt sich folgendermassen veranschaulichen: Die vier Liganden bilden paarweise zwei aufeinander senkrecht stehende Ebenen, die geometrisch durch gedachte Verbindungslinien zwischen den Phenylresten in Form gleichschenkliger Trapeze (schraffierte Flächen in Fig. 6) begrenzt sind. Die Trapezecken haben den gleichen Abstand vom Zentralatom und ergeben das Polyeder der Fig. 6, welches zwanglos auf die 8 Sauerstoffatome in der eigentlichen Koordina-

tionssphäre des Cers (bzw. Thoriums und Urans) übertragen werden kann.

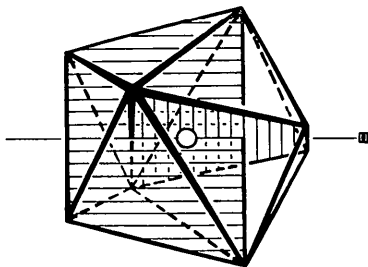


Fig. 6. 'Bis-disphenoid' — Idealisiertes Koordinationspolyeder des vierwertigen Kations mit der Koordinationszahl 8 in Cer (Uran, Thorium)-tetrakis-(dibenzoylmethan). Die Figur mit der Symmetrie  $42m$  ist wie das bezifferte Molekül in Fig. 5 orientiert. Die schraffierten Flächen repräsentieren zueinander senkrecht stehende Ebenen (Spiegelebenen  $m$ ), auf denen paarweise die vier Liganden liegen.

Dieses von Bode & Teufer (1956a) als Bis-disphenoid bezeichnete Koordinationspolyeder mit der Symmetrie  $42m$  ist bisher lediglich in den völlig andersartigen Verbindungen  $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2 H_2O$  (Hoard & Nordsieck, 1939) und  $K_2ZrF_6$  bzw.  $K_2HfF_6$  (Bode & Teufer, 1956b) aufgefunden worden. Demgegenüber sind Strukturen bekannt, in denen um vierwertiges Cer, Thorium und Uran bei der Koordinationszahl 8 andere geometrische Konfigurationen vorliegen. So ist das Koordinationspolyeder des Kations im  $Ce(IO_3)_4 \cdot H_2O$  (Ibers, 1956; Ibers & Cromer, 1958), im Thorium-tetrakis-(acetylaceton) (Grdenić & Matković, 1958) und im  $U(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$  (Kiergegaard, 1956) ein quadratisches Antiprisma; im  $\gamma-Na_2UF_6$  (Zachariasen, 1948) besitzt das Uran Würfelkoordination. Bei dieser Gegenüberstellung fällt besonders der überraschende Bauunterschied zwischen Thorium-tetrakis-(acetylaceton) und Thorium-tetrakis-(dibenzoylmethan) auf. Ein genauer Vergleich der beiden Strukturen zeigt jedoch, dass die Anordnung der Liganden um das Zentralatom recht ähnlich ist (vgl.

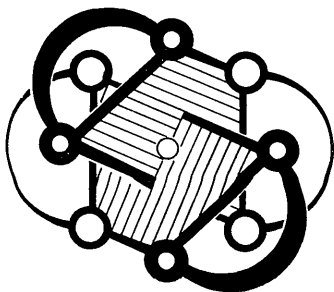


Fig. 7. Schematischer Vergleich zwischen den Strukturmodellen von Thorium-tetrakis-(acetylaceton) — 'quadratisches Antiprisma' — und Thorium-tetrakis-(dibenzoylmethan) — 'Bis-disphenoid'.

Die Grundfigur (kleine Kreise) ist als quadratisches Antiprisma gezeichnet. Die schraffierten 'Trapeze' geben die Orientierung des Bis-disphenoids an. Die grossen Halbkreise symbolisieren nach Grdenić und Matković die Lage der Chelatringe im Raum.

Fig. 7). Die beiden Strukturvorschläge sind insofern nicht völlig identisch, als das Bis-disphenoid nur verzerrt in das quadratische Antiprisma eingepasst werden kann. Ob in den beiden Komplexen tatsächlich verschiedene Koordinationspolyeder vorliegen oder ob nur die Interpretation der Elektronendichteprojektionen abgeändert werden muss, lässt sich vorerst nicht entscheiden. Die Klärung des Problems muss genaueren Strukturbestimmungen unter Verwendung dreidimensionaler Daten vorbehalten bleiben. Ein Anhalt für die Richtigkeit dieser oder jener Modellvorstellung liesse sich auch gewinnen, falls eine Aufspaltung der gelösten Komplexe in optische Antipodengänge; denn die idealisierte Form des Thorium-tetrakis-(acetylaceton) müsste optisch aktiv, diejenige von Thorium-tetrakis-(dibenzoylmethan) dagegen optisch inaktiv sein.\* Im festen Zustand erreichen die Moleküle der letztgenannten Substanz allerdings nicht ganz die von der idealisierten Figur geforderte hohe Symmetrie  $42m$ , da der Winkel zwischen den 'Trapezebenen' von  $90^\circ$  etwas abweicht und die Phenylreste gegen die Ebenen unterschiedlich geneigt sind. So besitzen die Moleküle gemäss der Raumgruppensymmetrie nur eine zweizählige Achse als Symmetrieelement, die in Richtung der vierzähligen Drehinversionsachse des idealisierten Modells liegt. Verbunden mit der Symmetrierniedrigung müsste bei den Einzelmolekülen im Gitter optische Aktivität auftreten; diese wird jedoch bereits in der Elementarzelle zwischen den zu Gleitspiegelebenen gehörigen Molekülen ausgeglichen.

Frau Prof. Dr. Boll-Dornberger und Herr Dr. Höhne (Berlin-Adlershof) förderten die vorliegende Arbeit durch methodische Hinweise; Herr Pührer (Leipzig) stellte uns freundlicherweise eine Weissenberg-Kamera und die Beevers-Lipson-Streifen zur Verfügung; Die Rechnungen zur [100]-Fouriersynthese an der IBM 650 wurden durch Herrn Prof. Dr. Witte und Herrn Dipl.-phys. Quiring (Darmstadt) ermöglicht; Herr Prof. Dr. Brauer (Freiburg) unterstützte mit Materialhilfen den letzten Teil der Arbeit. Ihnen allen sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Anm. bei der Korrektur. — Dem kürzlich von J. Shankar & N. R. Kunchur (*Acta Cryst.* (1959), **12**, 940) mitgeteilten Strukturvorschlag für Cer-tetrakis-(dibenzoylmethan) können wir nicht beipflichten, da er mit unseren beiden Elektronendichteprojektionen unvereinbar ist. Auch zeigt das von den genannten Autoren vorgeschlagene Modell, verglichen mit unserer

\* Marchi, Fernelius & McReynolds (1943) haben die theoretisch denkbaren Stereoisomeren von Komplexen mit 4 zweizähligen symmetrischen Liganden für die bei der Koordinationszahl 8 möglichen Polyeder zusammengestellt. Danach sind am quadratischen Antiprisma 6 optisch aktive Stereoisomere und am Bis-disphenoid 11 verschiedene Kombinationen möglich (10 optisch aktive Formen; 1 optisch inaktive Form, die in der von uns vorgeschlagenen Struktur vorliegt).

Fig. 7, eine grundsätzlich andere räumliche Anordnung der Chelatringe.

### Literatur

- BODE, H. & TEUFER, G. (1956a). *Z. Anorg. Chem.* **283**, 18.  
 BODE, H. & TEUFER, G. (1956b). *Acta Cryst.* **9**, 929.  
 BOND, W. L. (1951). *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 344.  
 BULLEN, G. J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 143.  
 EVANS, H. T. & EKSTEIN, M. G. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 540.  
 GRDENIĆ, D. & MATKOVIĆ, B. (1958). *Nature, Lond.* **182**, 465.  
 HARGREAVES, A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 196.  
 HOARD, J. L. & NORDSIECK, H. H. (1939). *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 2853.  
 IBERS, J. A. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 225.  
 IBERS, J. A. & CROMER, DON T. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 794.  
 KIERGEGAARD, P. (1956). *Acta Chem. Scand.* **10**, 599.  
 KOYAMA, H., SAITO, Y. & KUROYA, H. (1953). *J. Inst. Polytech. Osaka City Univ. Ser. C*, **4**, 43.  
 KRATKY, O. & KREBS, B. (1936). *Z. Kristallogr.* **95**, 253.  
 MARCHI, L. E., FERNELIUS, W. C. & McREYNOLDS, J. P. (1943). *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 329.  
 ROOF, RAYMOND B. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 781.  
 SÁNDOR, E. & GADO, P. (1956). *Kristallografiya*, **1**, 729.  
 SCHUGAM, E. A. (1951). *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **81**, 853.  
 SCHUGAM, E. A. & SCHKOLNIKOWA, L. M. (1956). *Kristallografiya*, **1**, Tl. 4, 23.  
 SHIBATA, SH. & SONE, K. (1956). *Bull. Chem. Soc., Japan*, **29**, 852.  
 WAIT, E. & COMYNS, A. E. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 301.  
 WOLF, LEOPOLD, & BÄRNIGHAUSEN, H. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 605.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 265.

*Acta Cryst.* (1960). **13**, 785

## The Crystal Structure of Foshagite

BY J. A. GARD AND H. F. W. TAYLOR

*Department of Chemistry, University of Aberdeen, Old Aberdeen, Scotland*

(Received 13 January 1960)

The crystal structure of foshagite ( $\text{Ca}_4(\text{Si}_3\text{O}_9)(\text{OH})_2$ ) has been determined from X-ray fibre rotation photographs. It is built from  $\text{Ca}^{+2}$  and  $\text{OH}^-$  ions, together with infinite  $(\text{SiO}_3^{-2})_\infty$  chains similar to those in  $\beta\text{-CaSiO}_3$ , to which mineral foshagite is closely related structurally. The present results do not support the alternative structure for foshagite, suggested by Mamedov & Belov. Foshagite crystals show partial stacking disorder, and the factors governing the relative stabilities of different stacking arrangements are discussed; the related problem in  $\beta\text{-CaSiO}_3$  is also considered. The mechanism of the dehydration process at 700 °C. is discussed.

Foshagite is a fibrous calcium silicate mineral discovered at Crestmore, California, by Eakle (1925). In an earlier paper (Gard & Taylor, 1958), we have shown that its composition is  $\text{Ca}_4\text{Si}_3\text{O}_9(\text{OH})_2$  and that it has an *A*-centred monoclinic unit cell with parameters

$$a = 10.32, b = 7.36, c = 14.07 \text{ \AA}, \beta = 106.4^\circ, Z = 4.$$

Elongation *b*. Principal cleavage (001).

The dehydration process on heating in air at 700 °C. was also studied; oriented transformation occurs giving  $\beta\text{-CaSiO}_3$  and  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ . From the relationship of orientations, and other evidence, it was concluded that the calcium positions in foshagite were similar to those in  $\beta\text{-CaSiO}_3$  and also that wollastonite-like chains occurred, thus giving the constitutional formula stated above. On this basis a trial structure was proposed (Taylor, 1958; Gard, Taylor & Staples, 1958; Gard & Taylor, 1959), and preliminary calculations suggested that this was essentially correct. The axes previously reported were confirmed, but the structure

was shown to be only geometrically monoclinic. It was concluded that the true space group was  $P\bar{1}$ .

Foshagite shows partial stacking disorder and provides an example of an O-D structure (Dornberger-Schiff, 1956). The unit cell given above relates to a particular stacking modification; subsequent work, described in this paper, shows that at least one other such modification predominates in some synthetic crystals. It will therefore be found convenient in future to refer indices and atomic coordinates to a geometrically monoclinic structural element with

$$a = 10.32, b = 7.36, c = 7.04 \text{ \AA}, \beta = 106.4^\circ, Z = 2.$$

Infra-red absorption studies have been made by Tarte (1959). The results confirmed that the water occurred as hydroxyl coordinated to calcium and not to silicon. The spectrum as a whole showed similarities to those of both  $\alpha$ - and  $\beta\text{-CaSiO}_3$ . Material which had been heated at 800 °C. was also studied; a composite pattern of  $\beta\text{-CaSiO}_3$  and  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  was obtained. This confirms the X-ray results.