

Étude Structurale du Pentafluoxyuranate d'Ammonium

PAR HENRY BRUSSET, HÉLÈNE GILLIER-PANDRAUD ET NGUYEN-QUY-DAO

Laboratoire de Recherches de Chimie Systématique, Ecole Normale Supérieure, 24, Rue Lhomond
et Faculté des Sciences, 8, Rue Cuvier, Paris 5e, France

(Reçu le 22 janvier 1968)

(NH₄)₃UO₂F₅ is monoclinic, space-group *Cm* with 12 molecules in the unit cell of dimensions: $a = 29.22$, $b = 9.48$, $c = 13.51$ Å; $\beta = 136^\circ 07'$. The pseudo unit cell is orthorhombic: $a' = 9.74$, $b' = 9.48$, $c' = 9.38$ Å. Twinning was observed frequently. One type of twin is described. The structure has been determined from Patterson projection and Fourier syntheses. Refinement was made by Fourier syntheses and least-squares methods. The UO₂F₅ group has the shape of a lightly distorted pentagonal bipyramid. The bond lengths of U–O and U–F are 1.9 ± 0.2 Å and 2.2 ± 0.2 Å respectively.

Parallèlement à une étude des propriétés physico-chimiques du pentafluoxyuranate d'ammonium (NH₄)₃UO₂F₅, et à une analyse en coordonnées normales basée sur les spectres d'absorption dans l'infrarouge lointain (Brusset, Gillier-Pandraud & Nguyen-Quy-Dao, 1967; Nguyen-Quy-Dao, 1968), nous avons envisagé la détermination de la structure cristalline de ce composé que nous exposons dans le présent mémoire.

Géométrie du réseau cristallin

Pseudo-maille et maille réelle

Le cristal utilisé pour l'enregistrement des diagrammes de diffraction avait une forme prismatique à base carrée de 0,15 mm de côté, la hauteur du prisme étant de 0,35 mm. Il était terminé d'un côté par une pyramide rectangulaire et de l'autre par une cassure conchoïdale.

Les clichés de diffraction obtenus à l'aide des méthodes du cristal tournant, de Weissenberg avec la radiation Cu *K*α et de précession avec la radiation Mo *K*α nous ont permis de constater deux faits: le cristal utilisé était maclé. La nature de la macle sera décrite plus loin. Nous avons pu constater sur d'autres échantillons que le pentafluoxyuranate d'ammonium présente une très grande tendance à former des macles; le composé (NH₄)₃UO₂F₅ présente une surstructure.

Si l'on ne considère pas les réflexions faibles de surstructure, on peut définir une pseudo-maille orthorhombique dont les paramètres sont les suivants:

$$\begin{aligned} |a'| &= 9,74 \pm 0,01 \text{ \AA} , \\ |b'| &= 9,48 \pm 0,01 \text{ \AA} , \\ |c'| &= 9,38 \pm 0,01 \text{ \AA} . \end{aligned}$$

Il est à remarquer que les paramètres a' , b' , c' ont des valeurs très voisines.

La maille réelle tenant compte de la surstructure est monoclinique avec pour paramètres:

$$\begin{aligned} |a| &= |3a'| = 29,22 \pm 0,03 \text{ \AA} , \\ |b| &= |b'| = 9,48 \pm 0,01 \text{ \AA} , \\ |c| &= |c'| / \sin \beta = 13,51 \pm 0,01 \text{ \AA} , \\ \beta &= 136^\circ 07' \pm 10' , \\ V &= 2598 \pm 6 \text{ \AA}^3 . \end{aligned}$$

Si l'on admet un nombre de groupements formulaires de quatre par pseudo-maille, soit douze par maille réelle trois fois plus grande, la densité théorique est de 3,214, valeur en accord avec celle de la densité expérimentale 3,17.

Les lois d'extinction relatives au réseau réciproque de la pseudo-maille affectent les intensités hkl telles que:

$$\begin{aligned} h+k &= 2n+1 , \\ k+l &= 2n+1 , \\ h+l &= 2n+1 . \end{aligned}$$

D'après les *International Tables for X-ray Crystallography* (1952) les groupes spatiaux possibles sont les suivants:

$$\begin{array}{ll} F222 & D_2^7 , \\ Fmm2 & C_{2v}^{18} , \\ F2/m2/m2/m & D_{2h}^{23} . \end{array}$$

Ces trois groupes exigent que les quatre atomes d'uranium se trouvant dans la maille occupent les positions spéciales:

$$(0, 0, 0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) .$$

Ces atomes appartiennent donc à un réseau pseudo-cubique à faces centrées puisque les paramètres a' , b' , c' ont des valeurs extrêmement voisines.

La loi d'extinction qui subsiste quand on considère la maille réelle monoclinique concerne les réflexions hkl telles que:

$$\begin{aligned} hkl: & (h+k=2n+1) , \\ h0l: & (h=2n+1) , \\ 0k0: & (k=2n+1) . \end{aligned}$$

D'après les *International Tables for X-ray Crystallography*, trois groupes spatiaux satisfont à cette condition :

$$\begin{array}{ll} C2 & C_2^3, \\ C_m & C_s^3, \\ C2/m & C_{2h}^3. \end{array}$$

Certains atomes d'uranium se trouvent en positions spéciales dans la maille. Nous reviendrons plus loin sur ce point.

Macle

La différence relative entre les valeurs $|a'|$ et $|b'|$ n'est que de 3%; l'axe c' peut donc être considéré comme un axe pseudo-quaternaire. Ceci favorise l'existence d'une macle par rotation autour de c' d'un angle de 90° . Le cristal observé aux rayons X correspond effectivement à ce type de macle qui est une macle par pseudo-mériédrie réticulaire. Le plan de macle est (110). Si l'on appelle φ l'obliquité de la macle, c'est-à-dire l'angle égal à la différence entre l'angle du cristal maclé et l'angle du monocristal bien formé, on voit d'après la Fig. 1 que :

$$\operatorname{tg} \varphi' = \frac{|b'|}{|a'|} \quad \text{et} \quad \varphi = 90^\circ - 2\varphi',$$

d'où l'on déduit $\varphi = 1^\circ 36'$.

Puisque le plan de la macle est (110), sur le diagramme de Weissenberg ($hk0$) les taches de diffraction correspondant à la rangée réciproque ($hh0$) des deux cristaux maclés I et II sont confondues. Les taches de diffraction sont séparées au maximum suivant les deux rangées ($hh0$)_I et ($hh0$)_{II}. L'écart correspond à un angle $2\varphi = 3^\circ 12'$ soit 1,5 mm d'après la correspondance existant par construction entre la rotation du cristal et la translation suivant l'axe du film de Weissenberg ($2^\circ/\text{mm}$). D'autre part, les distances ξ des noeuds ($1\bar{1}0$) des cristaux I et II à l'origine du réseau réciproque sont les mêmes; sur le cliché de Weissenberg, on observe un simple décalage des taches parallèlement à l'axe du film. Enfin, entre les taches ($h00$) et ($0k0$), il existe un écart angulaire de φ , donc un décalage de 0,75 mm parallèle à l'axe du film. De plus, les distances à l'origine du réseau réciproque des noeuds ($n00$)_I et ($0n0$)_{II} égales respectivement à na^* et nb^* , diffèrent d'une petite quantité. Il en résulte sur le diagramme de Weissenberg un décalage parallèlement à la direction des rangées. Ceci corrobore le type de la macle avancé plus haut.

Recherche de la structure

Mesure des intensités et corrections

Pour la mesure des intensités diffractées, nous avons procédé suivant la technique des films multiples. Nous avons mesuré les intensités des taches de mêmes indices pour les deux individus maclés dont nous avons ensuite estimé l'importance relative: 58% pour l'un et

42% pour l'autre d'après les rapports d'intensités d'une centaine de réflexions.

Les mesures d'intensité ont été faites pour les huit strates enregistrées par rotation autour de c' et pour la strate ($h0l$) du réseau réciproque de la maille réelle, ceci pour les deux éléments de macle avec calcul de la moyenne pondérée des intensités des réflexions de mêmes indices. Nous avons procédé aux corrections de polarisation et de Lorentz, de dédoublement $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$, d'absorption. Cette dernière correction a été faite en assimilant le cristal à un cylindre de rayon 0,08 mm, les valeurs du coefficient d'absorption linéaire du composé étant 720 cm^{-1} pour la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre, 227 cm^{-1} pour la longueur d'onde $K\alpha$ du molybdène.

La méthode statistique de Wilson permettant la remise à l'échelle absolue des intensités n'a pas été utilisée à cause du nombre limité de réflexions indépendantes. Nous avons alors fait appel à la méthode suivante. Puisque les atomes d'uranium se trouvent en positions spéciales, l'intensité diffractée peut être calculée en négligeant en première approximation la contribution des atomes légers. Ceci tient compte du nombre relativement peu élevé d'électrons de chaque atome léger vis-à-vis du nombre d'électrons que possède un atome d'uranium et du fait que les atomes légers se trouvant en position générale: leurs contributions individuelles au facteur de structure ne sont pas en phase. Leur contribution totale s'en trouve réduite. L'expression de l'intensité est alors :

$$I_0 = kI_c \exp(-2B \sin^2 \theta / \lambda^2),$$

avec $I_c = (4f_U)^2$.

La courbe $\log(I_c/I_0)$ en fonction de $\sin^2 \theta$ est une droite dont l'ordonnée à l'origine représente le logarithme du coefficient de remise à l'échelle absolue et dont la pente est proportionnelle au coefficient d'agitation thermique global de la structure. Nous avons

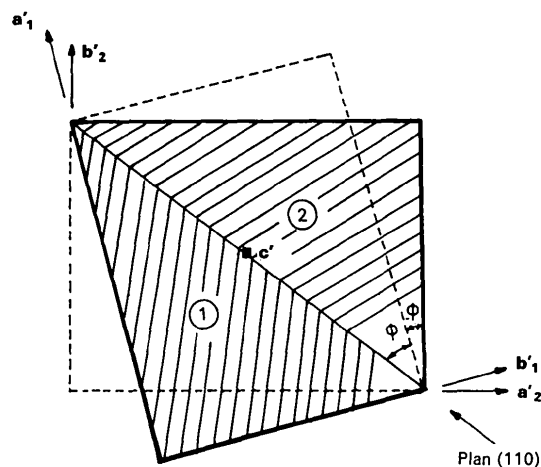


Fig. 1. Coupe d'un cristal maclé. Schéma de la macle par pseudo-mériédrie réticulaire.

déduit le coefficient d'agitation thermique relatif aux facteurs de structure observés:

$$B = 1,75 \pm 0,3 \text{ \AA}^2.$$

La remise à l'échelle absolue des taches enregistrées par la méthode de précession a été faite en calculant

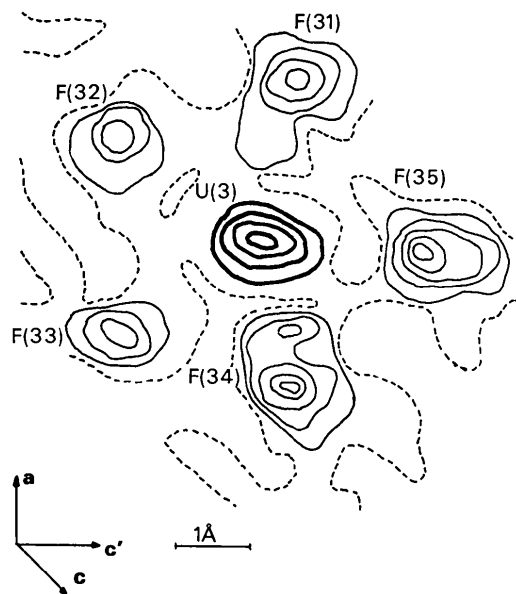


Fig. 3. Section de densité électronique: plan $y=0$. Disposition des atomes de fluor autour d'un atome d'uranium. ---- ligne de niveau 0; — ligne equi-électronique 50; — ligne equi-électronique 1000.

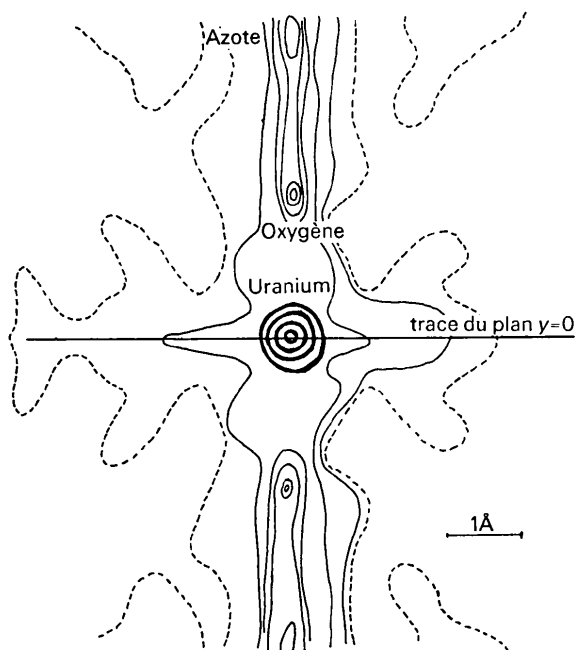


Fig. 4. Section de densité électronique: (a,b). Disposition des atomes d'oxygène autour d'un atome d'uranium.

la moyenne des rapports des taches de mêmes indices obtenues d'une part par la méthode de Weissenberg, et d'autre part par la méthode de précession.

Recherche des positions atomiques

Localisation des atomes d'uranium: La projection de la fonction de Patterson effectuée parallèlement à l'axe b (Fig. 2) renseigne sur les positions exactes des atomes d'uranium dans la maille réelle. On voit que les quatre atomes d'uranium ne se trouvent pas exactement aux sommets et au centre des faces du parallélépipède rectangle de la pseudo-maille puisqu'il y a dédoublement des pics de Patterson. En faisant des hypothèses sur les déplacements suivant la direction c' des atomes d'uranium à partir de leurs positions spéciales, il est possible de construire les fonctions de Patterson théoriques correspondantes. Ces déplacements ont été pris de l'ordre de 6% de bord de maille pour les atomes se trouvant aux cotes $z=0$ et de 3% de bord de maille pour les atomes se trouvant à la cote $z=\frac{1}{2}$. Après calcul des facteurs de structure à partir de ces hypothèses, on a pu calculer les projections correspondantes de la fonction de densité électronique. L'hypothèse a été jugée incorrecte lorsque les pics obtenus sur la projection étaient mal résolus et les positions de ces pics nettement déplacées par rapport à celles de l'hypothèse. La méthode nous a permis d'éliminer l'ambiguïté subsistant sur le groupe spatial du pentafluoxyuranate d'ammonium en montrant que seul le groupe Cm est valable et de déterminer de façon assez précise les positions des atomes d'uranium. Nous avons affiné par la méthode des moindres carrés (Busing, Martin & Levy, 1962) les coordonnées des atomes d'uranium fournies par le dernier calcul. Les valeurs de ces coordonnées ont convergé de manière satisfaisante. Après quatre cycles d'affinement, le facteur de reliabilité est passé de la valeur initiale de 0,313 à la valeur finale de 0,172.

Localisation des atomes légers: A ce stade, il nous a paru nécessaire de prendre en considération les atomes légers de la structure qui représentent 50% du contenu électronique de la maille. Avec les phases des facteurs de structure déterminées à partir des positions affinées des atomes d'uranium, il était possible de calculer les sections de densité électronique sur lesquelles nous comptons localiser les atomes de fluor, d'oxygène et d'azote. Ceci nous a amenés à mettre au point un programme permettant le calcul de densité électronique tridimensionnelle écrit en Fortran IV pour les ordinateurs IBM 7094 et IBM 1130. Nous avons fait ensuite un calcul de facteurs de structure en tenant compte des atomes légers et obtenu une deuxième série de sections de densité électronique sur lesquelles un pointage plus précis des atomes légers a pu être fait. Connaissant les coordonnées de tous les atomes avec une certaine précision, nous avons effectué une deuxième série d'affinements de la structure qui a porté sur les coordonnées et les coefficients d'agitation thermique isotrope des atomes d'uranium, les paramètres relatifs

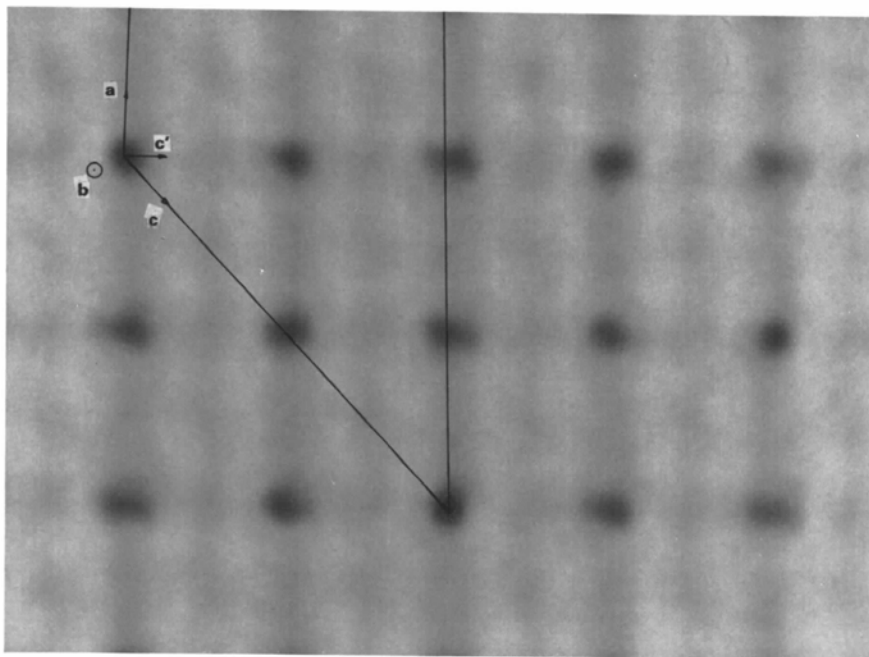


Fig. 2. Projection de la fonction de Patterson effectuée parallèlement à l'axe binaire. Seule une partie de la maille de surstructure y est représentée.

Tableau 1. Facteurs de structure calculés et observés

k l	P _o	P _c	h k l	P _o	P _c	h k l	P _o	P _c	h k l	P _o	P _c	h k l	P _o	P _c
0 0 0 4	1070	907	16 0 15	200	160	9 11 4	201	225	9 9 0	272	303	15 3 10	324	257
0 0 0 4	1008	728	18 0 0	277	209	9 11 2	193	255	9 11 6	128	202	15 3 0	399	356
0 0 0 4	310	268	18 0 2	348	428	15 1 6	688	777	9 11 0	137	220	15 3 10	266	238
0 0 0 4	164	149	18 0 4	487	470	15 1 4	716	841	15 3 8	539	563	15 3 0	382	324
0 0 0 4	195	176	18 0 6	524	635	15 3 6	502	677	15 3 2	621	661	15 7 0	182	180
0 0 0 4	190	156	18 0 8	412	416	15 3 4	717	680	15 3 8	563	472	15 7 0	245	238
0 0 0 4	114	101	18 0 10	363	321	15 5 6	544	574	15 3 8	582	553	15 9 0	117	137
2 0 11	175	122	18 0 11	170	117	15 5 4	566	601	15 5 8	375	425	15 9 0	155	174
2 0 9	260	202	18 0 13	187	116	15 7 6	436	413	15 5 2	532	495	15 1 2	214	274
2 0 8	143	189	20 0 5	141	88	15 7 4	407	431	15 7 8	294	310	21 3 0	289	433
2 0 7	274	247	20 0 7	260	230	15 7 6	255	301	15 7 8	374	359	21 3 2	264	239
2 0 6	209	238	20 0 9	201	193	15 11 6	195	225	15 9 8	206	228	21 3 2	325	375
2 0 5	323	301	20 0 11	232	212	15 11 4	139	232	15 9 2	223	261	21 5 2	235	216
2 0 4	298	268	20 0 13	135	122	15 1 8	396	467	21 1 10	339	321	21 5 2	290	333
2 0 3	209	280	20 0 8	212	200	21 1 6	463	494	21 1 4	390	404	21 5 2	130	247
2 0 2	203	206	20 0 10	198	232	21 3 8	426	441	21 3 10	362	276	21 7 2	158	152
2 0 2	347	236	20 0 12	260	230	21 3 6	438	423	21 3 4	417	346	21 7 4	130	247
2 0 2	359	240	20 0 14	171	143	21 5 8	407	371	21 5 10	366	261	21 7 6	194	244
2 0 2	249	151	20 0 16	122	119	21 5 6	457	399	21 5 4	420	324	21 7 8	174	136
2 0 2	210	140	22 0 1	152	140	21 7 8	364	285	21 7 10	200	201	21 7 10	214	213
4 0 9	166	82	22 0 2	121	169	21 7 6	364	294	21 7 8	284	247	21 7 10	143	131
4 0 8	224	126	22 0 4	155	197	21 9 8	224	215	21 9 10	137	158	27 3 4	176	198
4 0 6	173	151	22 0 6	121	101	21 9 6	224	227	21 9 8	158	188	33 1 6	106	98
4 0 4	289	219	22 0 8	167	154	27 1 10	371	376	27 1 12	263	233	33 1 8	131	168
4 0 2	229	213	22 0 10	200	211	27 1 8	371	462	27 1 6	303	323	33 3 10	94	89
4 0 2	193	120	22 0 12	196	207	27 3 10	342	331	27 3 12	281	223	33 3 6	116	148
4 0 0	344	235	24 0 2	174	152	27 3 8	342	353	27 3 6	323	283	0 2 8	466	394
4 0 0	273	276	24 0 4	272	305	27 5 10	330	306	27 5 12	239	211	0 2 6	266	295
4 0 0	362	384	24 0 6	319	334	27 5 8	330	326	27 5 6	271	264	0 2 4	227	238
4 0 0	401	310	24 0 8	369	463	27 7 10	233	239	27 7 12	161	167	0 2 2	133	159
4 0 0	323	280	24 0 10	205	255	27 7 8	233	252	27 7 6	185	205	0 10 6	68	121
4 0 0	302	270	24 0 12	198	205	33 1 12	230	213	33 1 14	179	171	18 0 12	167	175
4 0 0	216	207	24 0 14	154	96	33 1 10	230	231	33 1 8	210	237	24 0 12	128	105
4 0 0	320	195	26 0 1	125	121	33 3 12	219	193	33 3 14	159	159	30 0 18	102	81
4 0 0	146	87	26 0 3	177	149	33 3 10	219	205	33 3 8	183	211	6 2 4	222	356
4 0 0	134	113	26 0 5	179	183	33 5 12	160	184	33 5 14	93	147	6 2 2	438	415
6 0 11	124	104	26 0 7	119	147	33 5 10	160	197	33 5 8	107	198	6 4 8	264	309
6 0 4	319	325	28 0 3	147	147	0 2 2	830	713	0 2 4	744	713	6 4 4	419	365
6 0 2	441	711	28 0 7	136	135	0 4 4	803	735	0 4 6	690	608	6 6 8	236	246
6 0 1	191	77	28 0 12	127	50	0 6 4	588	474	0 6 6	489	474	6 6 4	116	285
6 0 0	762	800	28 0 14	149	117	0 8 4	404	391	0 8 6	349	344	6 8 8	107	168
6 0 0	973	28	0 14	156	16	0 10 2	284	297	0 10 4	252	231	6 8 4	154	191
6 0 0	753	771	28 0 14	63	113	0 12 2	102	201	10 0 4	191	148	6 10 8	63	126
6 0 0	215	133	30 0 2	187	96	38 0 14	137	169	6 2 4	517	644	6 10 4	75	140
6 0 0	590	655	30 0 6	225	202	6 2 4	577	713	6 2 2	792	701	12 2 10	318	207
6 0 0	273	275	30 0 8	287	274	6 2 0	665	741	6 4 4	552	553	12 2 2	418	274
6 0 0	177	169	30 0 10	256	283	6 4 0	708	649	6 4 2	562	601	12 4 4	188	148
6 0 0	171	135	30 0 12	233	227	6 4 0	848	665	6 6 2	432	122	12 6 2	319	246
6 0 0	97	92	30 0 14	135	75	6 6 4	442	522	6 6 2	420	469	12 6 10	139	161
6 0 0	215	109	32 0 2	169	154	6 6 0	474	541	6 8 8	292	288	12 6 2	293	204
8 0 7	233	181	32 0 4	163	105	6 8 4	344	352	6 8 2	272	311	12 8 10	95	118
8 0 6	165	198	32 0 6	89	84	6 8 0	369	369	6 10 6	184	212	12 8 2	139	142
8 0 5	258	299	32 0 8	64	92	6 10 4	260	272	6 10 2	184	228	18 2 10	151	155
8 0 4	235	274	36 0 2	152	72	12 2 2	724	777	12 2 0	536	523	18 4 12	191	142
8 0 4	244	284	36 0 4	167	142	12 2 2	724	831	12 4 8	394	392	18 4 4	286	244
8 0 2	209	276	36 0 6	193	175	12 4 6	571	674	12 4 0	513	461	18 6 12	153	124
8 0 1	181	288	36 0 8	187	178	12 4 4	651	720	12 6 8	323	315	18 6 0	230	201
8 0 0	205	185	38 0 2	120	100	12 6 2	505	536	12 6 0	376	375	18 6 2	46	95
8 0 0	180	178	38 0 4	108	75	12 6 0	1429	1557	12 6 2	921	921	18 8 0	69	140
8 0 0	231	187	0 2 0	1217	1259	12 8 2	345	365	12 8 0	345	253	24 2 14	118	95
8 0 0	317	212	0 4 0	773	917	12 8 2	328	388	12 10 8	137	169	24 2 2	177	200
8 0 0	325	245	0 6 0	567	582	12 10 2	235	276	12 10 0	156	194	24 4 12	92	92
8 0 0	214	207	0 8 0	379	409	12 10 2	220	291	18 2 2	390	328	24 4 2	138	181
8 0 0	206	143	0 10 0	162	265	18 2 8	421	414	18 2 2	440	438	24 6 12	92	87
10 0 7	142	61	0 12 0	1110	827	18 2 2	465	468	18 4 10	351	295	24 6 2	138	152
10 0 6	183	100	6 2 2	789	734	18 4 8	492	484	18 4 6	398	388	30 2 12	75	89
10 0 5	153	135	6 6 2	645	559	18 4 4	544	429	18 6 10	281	245	30 2 4	102	128
10 0 4	212	140	6 8 2	446	393	18 6 8	330	326	18 6 2	352	320	30 4 12	47	73
10 0 2	191	211	6 10 2	309	300	18 6 6	421	365	18 8 10	164	176	30 4 4	70	116
10 0 0	231	277	6 12 2	119	204	18 8 8	241	236	18 8 2	191	226	3 1 8	146	199
10 0 0	221	252	12 2 2	675	777	18 8 4	325	262	18 10 10	370	319	3 1 6	220	236
10 0 0	243	284	12 4 4	606	681	18 10 8	144	191	18 10 6	246	175	3 3 8	198	163
10 0 0	295	237	12 6 4	609	148	18 10 4	194	210	24 2 12	270	215	3 3 6	296	193
10 0 0	224	264	12 8 4	429	372	24 2 10	330	289	24 2 8	303	318	3 5 8	105	150
10 0 0	313	276	12 10 4	292	284	24 2 6	365	339	24 4 12	279	156	3 5 6	158	174
10 0 0	174	193	18 2 6	584	593	24 4 10	334	270	24 4 8	315	288	3 7 8	75	108
10 0 0	209	173	18 4 6	609	528	24 4 6	370	315	24 6 12	229	172	3 7 6	113	123
12 0 2	278	215	18 6 6	518	435	24 6 10	271	220	24 6 4	254	243	3 9 8	26	83
12 0 0	490	525	18 8 6	377	308	24 6 8	296	275	24 8 12	105	129	3 9 6	40	89
12 0 0	621	845	18 10 6	219	239	24 8 10	177	178	24 8 8	122	177	9 1 10	226	211
12 0 0	892	864	24 2 8	411	446	24 8 6	195	204	30 2 14	170	134	9 1 4	339	326
12 0 0	617	788	24 4 8	443	402	30 2 12	245	235	30 2 8	192	211	9 3 10	240	178
12 0 0	144	171	24 6 8	374	340	30 2 8	271	287	30 4 12	149	146	9 3 4	357	274
12 0 0	514	444	24 8 8	238	248	30 4 12	228	222	30 4 6	168	195	9 5 10	136	160
12 0 0	243	160	30 2 10	292	275	30 4 8	253	265	30 6 12	88	113	9 5 4	205	236
12 0 0	61	86	30 4 10	279	255	30 6 12	167	196	30 6 8	99	170	9 7 10	95	121
14 0 7	165	109	30 6 10	230	224	30 6								

aux atomes légers restant fixes. Au bout de cinq cycles, le facteur de reliabilité est passé de la valeur initiale $R=0,182$ à la valeur finale $R=0,149$. Un troisième calcul de densité électronique tridimensionnelle a été effectué présentant des pics nettement mieux résolus. Les positions des atomes légers n'ont pratiquement pas bougé par rapport au précédent calcul.

La Fig. 3 montre la section dans le plan $y=0$ (plan miroir). Autour de chaque atome d'uranium nous observons cinq pics disposés à peu près en pentagone régulier. Ce sont les cinq atomes de fluor. Les Figs. 4 et 5 montrent les sections de densité électronique dans les plans $z=0$ et $y=\frac{1}{4}$ (en fraction de bord de maille)

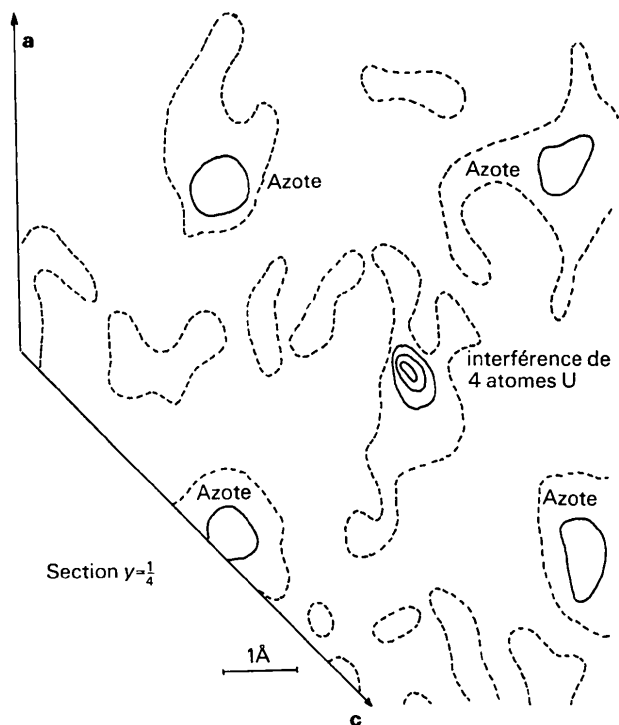


Fig. 5. Disposition des atomes d'azote dans le plan $y=\frac{1}{4}$.

contenant respectivement les atomes d'oxygène et d'azote.

L'affinement sur les coordonnées des atomes légers et sur l'anisotropie des coefficients d'agitation thermique des atomes d'uranium était illusoire, étant donné les conditions expérimentales défavorables; nous nous sommes donc arrêtés à ce stade pour la détermination de la structure. Le Tableau 1 montre la concordance entre les valeurs observées et calculées des facteurs de structure. Le Tableau 2 donne les valeurs affinées des coordonnées des six atomes d'uranium de l'unité asymétrique, les coefficients d'agitation thermique et les écart-types correspondants. Les écart-types sur les coordonnées et sur les coefficients d'agitation thermique des atomes d'uranium ont été adoptés en prenant les valeurs données au dernier cycle d'affinement. Les Tableaux 3, 4, 5 donnent les coordonnées et les valeurs adoptées pour les coefficients d'agitation thermique des atomes d'oxygène, de fluor et d'azote. Les écart-types sur les coordonnées des atomes légers ont été calculés à l'aide de la formule de Booth (Booth, 1946). L'écart-type sur la densité électronique est de $3,8 e.\text{Å}^{-3}$. Pour un atome en position générale, l'écart-type sur la position est $0,25 \text{ Å}$ et pour un atome se trouvant dans le plan miroir, l'écart-type est $0,20 \text{ Å}$. Sur la distance U-F, l'écart-type calculé est $0,24 \text{ Å}$. En admettant que les atomes de fluor se disposent autour de l'atome d'uranium en pentagone régulier (la valeur moyenne de la distance U-F est $2,16 \text{ Å}$), la borne supérieure de l'incertitude observée sur la distance U-F est $0,25 \text{ Å}$. La formule de Booth donne donc une bonne estimation de l'erreur. Sur les distances uranium-atomes

Tableau 3. Coordonnées des atomes d'oxygène

	X	Y	Z	B
	en fraction de bord de maille			(Å ²)
Oxygène (1)	0,00	0,20	0,00	3,00
Oxygène (2)	0,01	0,20	0,55	3,00
Oxygène (3)	0,34	0,20	0,52	3,00
Oxygène (4)	0,35	0,20	0,05	3,00
Oxygène (5)	0,69	0,20	0,08	3,00
Oxygène (6)	0,68	0,20	0,57	3,00

Tableau 2. Coordonnées des atomes d'uranium et les écarts par rapport à la maille orthorhombique idéale

	X	Y	Z	$\sigma(r)$	B	Écarts par rapport à la maille orthorhombique idéale (en fraction de bord de maille)							
						$\sigma(X)$	$\sigma(Y)$	$\sigma(Z)$	$\sigma(r)$	$\sigma(B)$	Sur X'	Sur Y'	Sur Z'
											(en fraction de bord de maille)	(Å)	(Å ²)
Uranium (1)	0,00	0,00	0,00	0,00	1,96	0,00	0,00	0,00					
Uranium (2)	0,0147	0,00	0,5546	0,060	0,42	0,009	0,00	0,055					
Uranium (3)	0,0016	0,00	0,0039	0,094	1,73	0,014	0,00	0,023					
Uranium (4)	0,3413	0,00	0,5229	0,100	4,86	0,006	0,00	0,059					
Uranium (5)	0,0028	0,00	0,0046	0,047	1,02	0,001	0,00	0,086					
Uranium (6)	0,3549	0,00	0,0501	0,093	4,45	0,007	0,00	0,070					
	0,0026	0,00	0,0072		1,42								
	0,6935	0,00	0,0859		1,01								
	0,0013	0,00	0,0029		0,37								
	0,6835	0,00	0,5703		5,50								
	0,0026	0,00	0,0055		1,33								

légers, nous pouvons admettre une erreur de 0,20 Å, alors qu'entre deux atomes d'uranium, l'erreur est estimée à 0,10 Å. Il en résulte sur les angles de valence une erreur de 10°.

Tableau 4. Coordonnées des atomes de fluor

	X	Y	Z	B
	en fraction de bord de maille			(Å ²)
Fluor F(1,1)	0,09	0,00	0,09	3,00
Fluor F(1,2)	0,08	0,00	0,26	3,00
Fluor F(1,3)	-0,04	0,00	0,10	3,00
Fluor F(1,4)	-0,10	0,00	-0,16	3,00
Fluor F(1,5)	-0,01	0,00	-0,16	3,00
Fluor F(2,1)	0,09	0,00	0,58	3,00
Fluor F(2,2)	0,09	0,00	0,76	3,00
Fluor F(2,3)	-0,04	0,00	0,60	3,00
Fluor F(2,4)	-0,09	0,00	0,35	3,00
Fluor F(2,5)	-0,01	0,00	0,34	3,00
Fluor F(3,1)	0,42	0,00	0,56	3,00
Fluor F(3,2)	0,42	0,00	0,76	3,00
Fluor F(3,3)	0,30	0,00	0,60	3,00
Fluor F(3,4)	0,23	0,00	0,34	3,00
Fluor F(3,5)	0,32	0,00	0,34	3,00
Fluor F(4,1)	0,43	0,00	0,08	3,00
Fluor F(4,2)	0,42	0,00	0,26	3,00
Fluor F(4,3)	0,29	0,00	0,10	3,00
Fluor F(4,4)	0,24	0,00	-0,16	3,00
Fluor F(4,5)	0,32	0,00	-0,16	3,00
Fluor F(5,1)	0,77	0,00	0,10	3,00
Fluor F(5,2)	0,76	0,00	0,28	3,00
Fluor F(5,3)	0,62	0,00	0,09	3,00
Fluor F(5,4)	0,57	0,00	-0,14	3,00
Fluor F(5,5)	0,66	0,00	-0,16	3,00
Fluor F(6,1)	0,77	0,00	0,60	3,00
Fluor F(6,2)	0,75	0,00	0,76	3,00
Fluor F(6,3)	0,63	0,00	0,59	3,00
Fluor F(6,4)	0,57	0,00	0,35	3,00
Fluor F(6,5)	0,66	0,00	0,35	3,00

Tableau 5. Coordonnées des atomes d'azote

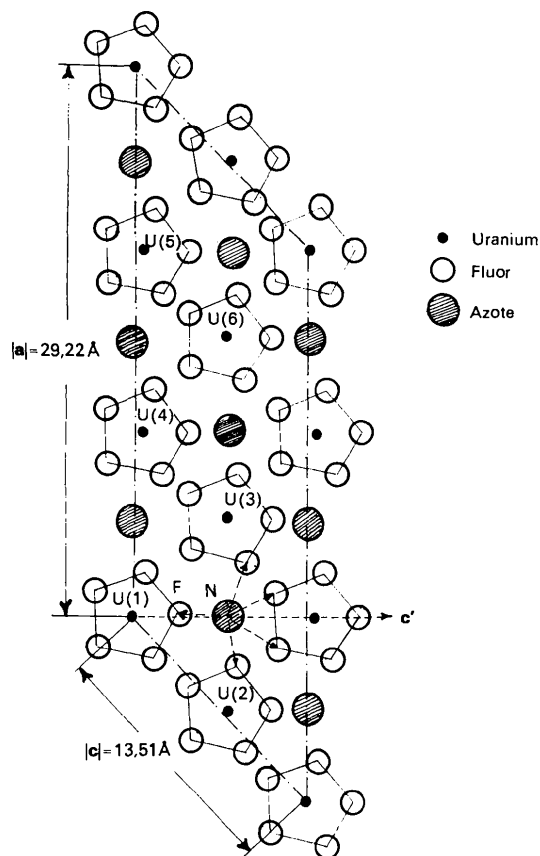
	X	Y	Z	B
	en fraction de bord de maille			(Å ²)
Azote N(1)	0,19	0,00	0,09	3,00
Azote N(2)	0,18	0,00	0,56	3,00
Azote N(3)	0,52	0,00	0,56	3,00
Azote N(4)	0,50	0,00	0,00	3,00
Azote N(5)	0,85	0,00	0,03	3,00
Azote N(6)	0,86	0,00	0,62	3,00
Azote N(1')	0,02	0,25	0,30	3,00
Azote N(2')	0,02	0,25	0,80	3,00
Azote N(3')	0,18	0,25	0,80	3,00
Azote N(4')	0,18	0,25	0,30	3,00
Azote N(5')	0,35	0,25	0,30	3,00
Azote N(6')	0,35	0,25	0,80	3,00

Description de la structure

L'examen du Tableau 2 soulève la remarque suivante. Les valeurs des coefficients d'agitation thermique des atomes d'uranium n'ont pas le même ordre de grandeur. Les atomes notés 1, 2, 5 ont des coefficients d'agitation thermique relativement faibles: 1,96; 1,73; 1,01 Å² respectivement avec des écart-types correspondants peu élevés. Au contraire, les coefficients d'agitation thermique des autres atomes d'uranium ont des valeurs particulièrement fortes. Il en est de même de

leurs écart-types. Nous avons tenté d'expliquer ce fait en supposant que les atomes d'uranium s'écartaient très légèrement des plans miroirs $y=0$ et $y=\frac{1}{2}$ imposés par le groupe spatial Cm . Le cristal aurait dans ce cas la symétrie triclinique non centrée et posséderait douze atomes d'uranium indépendants. Nous avons procédé à un affinement sur les trois coordonnées et les coefficients d'agitation thermique des atomes d'uranium. Les calculs ont divergé. L'hypothèse du groupe spatial $P1$ a été écartée et nous avons définitivement adopté le groupe Cm .

Les atomes d'oxygène et de fluor se distribuent autour des atomes d'uranium de manière à constituer un ion $UO_2F_3^-$ qui possède la configuration d'une dipyramide pentagonale. L'uranium se trouve au centre, les deux atomes d'oxygène aux sommets de la dipyramide et les cinq atomes de fluor se répartissent suivant un pentagone régulier dans le plan médiateur du segment O-U-O. La distance moyenne U-F est 2,2 Å. La distance moyenne U-O est 1,9 Å. La Fig. 6 montre la disposition des ions $UO_2F_3^-$ dont le centre est situé dans le plan miroir $y=0$. On remarque que les atomes d'uranium s'écartent peu d'un réseau cubique à faces centrées. Les trois dernières colonnes du Tableau 2 présentent les écarts par rapport aux positions idéales des atomes d'uranium dans la maille

Fig. 6. Structure du pentafluoxyurate d'ammonium dans le plan $y=0$.

orthorhombique à faces centrées. Ces écarts sont tous nettement supérieurs aux écart-types correspondants et les plus grands écarts se produisent suivant l'axe c' , direction d'allongement du cristal. Les atomes d'azote se répartissent en deux groupes. Le premier groupe d'atomes [N(1) à N(6)] constitue un réseau pseudo-cubique à faces centrées. Leur association avec les ions UO_2F_3^- est analogue à celle du chlorure de sodium. Le deuxième groupe [N(1') à N(6')] et leurs homologues qui s'en déduisent par symétrie détermine un réseau pseudo-cubique simple de paramètre moitié du réseau cubique à faces centrées décrit précédemment. La coordinence des ions ammonium est élevée mais difficile à estimer en raison des imprécisions sur les distances calculées au cours de cette détermination de structure. Les ions sont situés dans des cages formées par les atomes de fluor et d'oxygène.

Il est maintenant intéressant de comparer les structures des composés $\text{K}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ et $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$, signalés par Baker (Baker, 1879) comme étant isomorphes. La structure du pentafluoxyuranate de potassium a été étudiée par Zachariassen (Zachariassen, 1954). La maille quadratique de $\text{K}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ et la pseudo-maille orthorhombique de $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$ ont des dimensions comparables. L'ion UO_2F_3^- adopte la même configuration de dipyramide pentagonale dans les composés. Les atomes d'uranium et de potassium dans l'un des composés et les atomes d'uranium et d'ammonium dans l'autre se placent aux noeuds de réseaux pseudo-

cubiques tels qu'ils ont été définis précédemment. Une différence notable entre les deux structures est l'orientation relative des dipyramides dans la maille. Alors que dans le pentafluoxyuranate d'ammonium les dipyramides gardent la même orientation à savoir que leur axe reste parallèle à l'axe binaire b (Fig. 6), dans le sel de potassium, à cause de la présence des axes quaternaires, les axes des dipyramides parallèles aux vecteurs de base a ou b de la maille, prennent deux orientations perpendiculaires l'une à l'autre. Une autre différence est l'existence pour le pentafluoxyuranate d'ammonium d'une surstructure liée à de faibles déplacements des atomes d'uranium par rapport aux noeuds du réseau orthorhombique à faces centrées. Nous voyons que les deux sels ne sont pas isostructuraux et par là ne doivent pas être isomorphes.

Références

- BAKER, H. (1879). *J. Chem. Soc.* **35**, 760.
 BOOTH, A. D. (1946). *Proc. Roy. Soc. A* **188**, 77.
 BRUSSET, H., GILLIER-PANDRAUD, H. & NGUYEN-QUY-DAO. (1967). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **265**, C1209.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *A Fortran Crystallographic Least-squares Program*. ORNL, TM 305.
International Tables for X-ray Crystallography (1952). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
 NGUYEN-QUY-DAO (1968). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **10**, 3976.
 ZACHARIASEN, W. H. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 792.

Acta Cryst. (1969). **B25**, 73

The Crystal and Molecular Structure of 2-Dimethylsulfuranylidene malonitrile

BY A. T. CHRISTENSEN* AND W. G. WITMORE†

Syntex Research, Institute of Steroid Chemistry, Palo Alto, California, U.S.A.

(Received 22 December 1967)

Crystals of $[\text{CH}_3]_2\text{S}^+-\text{C}^-\text{[CN]}_2$ are orthorhombic, space group $Pna2_1$ with four molecules in the unit cell. The cell parameters are $a = 12.768 \text{ \AA}$, $b = 5.691 \text{ \AA}$ and $c = 9.378 \text{ \AA}$, estimated standard deviations of 0.008 \AA . The trial structure was refined by three-dimensional, full-matrix, least-squares procedures. The hydrogen atom positions were obtained from a difference Fourier map. The final R value was 0.048. The mean $\text{S}-\text{CH}_3$ bond distance is 1.82 \AA and the $\text{S}-\text{C}[\text{CN}]_2$ bond distance is 1.72 \AA . The $\text{C}-\text{C}$ bond distances are 1.40 \AA and the $\text{C}-\text{N}$ bond distances 1.16 \AA . The configuration around the central carbon atom is planar. The analysis confirms the view that the stabilization of the carbanion is due mainly to overlap of the carbanion electrons with the sulfur $3d$ -orbitals.

Introduction

Recently there has been an increasing interest in the chemistry of sulfonium ylids (Cook & Moffatt, 1968, and references cited therein), but because of lack of information regarding bond distances and bond angles,

no satisfactory description of the bonding in this class of compounds has been produced. It was therefore felt that the structure of 2-dimethylsulfuranylidene malonitrile would be of interest. The compound forms stable crystals with melting point of $99-100^\circ\text{C}$.

Experimental

Crystals of $[\text{CH}_3]_2\text{S}^+-\text{C}^-\text{[CN]}_2$ were kindly supplied to us by Dr John Moffatt. Preliminary precession photo-

* Syntex Postdoctoral Fellow (1966-1967).

† Present address: Picker Nuclear Western Inc., San Francisco, California, U.S.A.