

Structure Cristalline du Nouveau Composé $\text{Co}_3\text{U}_2\text{O}_8$

PAR MADELEINE BACMANN

C.N.R.S., Laboratoire des Rayons X, B.P. N° 166, Centre de Tri, 38042 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 12 février 1973, accepté le 23 mars 1973)

The structure of $\text{Co}_3\text{U}_2\text{O}_8$ has been studied by X-ray and neutron diffraction. This compound is orthorhombic, space group $Pnmm$. The unit cell with $a=5.111$, $b=10.300$, $c=6.151$ Å contains two molecules of $\text{Co}_3\text{U}_2\text{O}_8$. The cations are octahedrally surrounded by oxygen ions. The octahedra of nearest-neighbour Co atoms form chains along the c axis.

Introduction

Une étude préliminaire de $\text{Co}_3\text{U}_2\text{O}_8$ (Bacmann, 1971) a montré que ce composé cristallise dans une maille orthorhombique: $a=5,111$; $b=10,300$; $c=6,151$ Å et $Z=2$. Les groupes spatiaux $Pnm2$ et $Pnmm$ sont seuls compatibles avec les règles de sélection observées sur les triplets hkl d'un diagramme de diffraction de rayons X réalisé sur poudre. En l'absence de monocristaux, l'utilisation simultanée des données de diffraction obtenues aux rayons X et aux neutrons a été nécessaire pour résoudre la structure cristalline du composé.

Recherche de la structure

L'obtention de la structure cristalline de $\text{Co}_3\text{U}_2\text{O}_8$, en utilisant les seules données des rayons X, s'est avérée difficile à cause de l'existence d'un important effet d'orientation; en particulier, l'interprétation de sections de Patterson puis de Fourier n'a pas permis la localisation de tous les atomes de la maille. Seules les positions des atomes lourds d'uranium, de quatre atomes de cobalt et de douze atomes d'oxygène ont pu être déduites de cette première étude aux rayons X. Les deux atomes de cobalt et les quatre atomes d'oxygène manquants ont été grossièrement localisés grâce à des considérations d'encombrement stérique. A ce stade un cycle d'affinement mixte utilisant simultanément les données de diffraction aux rayons X et aux neutrons a permis de préciser les paramètres de position provisoires. Lors de ce cycle les informations recueillies aux rayons X et aux neutrons ont été traitées de façon indépendante avec des coefficients de normalisation différents. On obtient la distribution atomique suivante dans le groupe $Pnmm$:

- 4 U en position $4(g)$ (m): $xy0$ où $x=0,975$ (3) et $y=0,272$ (1)
- 4 Co(1) en position $4(e)$ (2): $00z$ où $z=0,270$ (7)
- 2 Co(2) en position $2(d)$ ($2/m$): $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
- 8 O(1) en position générale $8(h)$: xyz où $x=0,206$ (3); $y=0,369$ (4) et $z=0,284$ (3)
- 4 O(2) en position $4(g)$ (m): $xy0$ où $x=0,255$ (4) et $y=0,576$ (5)
- 4 O(3) en position $4(g)$ (m): $xy0$ où $x=0,182$ (6) et $y=0,099$ (4).

L'imprécision relativement élevée notée sur la valeur du paramètre z du cobalt résulte des conditions de diffraction peu favorables pour cet atome: emploi de la radiation $K\alpha$ du cuivre en ce qui concerne les rayons X, absorption importante et faible longueur de Fermi dans le cas des neutrons.

Les coefficients d'agitation thermique ont été fixés à $0,3$ Å² pour l'uranium et à $0,5$ Å² pour les autres atomes. Le rapport élevé du nombre de variables de position au nombre d'intensités observées n'a pas permis d'affiner ces coefficients.

Les Tableaux 1 et 2 montrent un accord satisfaisant entre les intensités observées et calculées. Le facteur $R = \sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}| / \sum I_{\text{obs}}$ est voisin de 12,2% aux rayons X et se réduit à 6,3% aux neutrons.

Tableau 1. Intensités observées et calculées aux rayons X

K α du cuivre $\lambda=1,5418$ Å									
h	k	l	I_{obs}	I_{cal}	h	k	l	I_{obs}	I_{cal}
0	1	1	—	0	1	5	0	35,6	36,8
0	2	0	4,8	4,8	1	0	3		
1	1	0	—	0	1	1	3	—	0,5
1	0	1	26,0	28,8	1	4	2	—	0
1	1	1	2,9	2,5	2	2	2	76,1	67,5
1	2	0	—	0	1	5	1	—	0,1
1	2	1	94,8	92,8	2	4	0	59,4	51,1
0	0	2	25,4	14,9	1	2	3	55,0	53,0
0	3	1	7,8	7,1	0	3	3	7,2	11,6
1	3	0	9,9	11,4	2	4	1	—	1,1
0	2	2	32,1	35,4	0	6	0	—	2,0
1	3	1	53,0	53,8	2	3	2	7,6	4,6
0	4	0			3	1	0	—	0
2	0	0			1	3	3	—	1,7
1	1	2			3	0	1	11,3	12,9
2	1	0	1,4	1,5	1	6	0	—	1,2
1	2	2	6,3	6,4	1	5	2	55,0	63,6
2	1	1	—	0	3	1	1		
1	4	0	—	0,1	3	2	0	—	0,5
2	2	0	8,7	10,7	2	5	0	—	2,1
1	4	1	28,4	27,8	2	1	3	—	1,0
2	2	1	—	1,4	1	6	1	100,0	108,8
1	3	2	—	0	3	2	1		
2	3	0	5,0	4,5	2	4	2		
0	1	3	—	0	2	5	1	10,7	12,8
0	4	2	70,6	70,0	0	0	4	66,6	57,4
2	0	2			1	4	3		
0	5	1			2	2	3	—	0,4
2	3	1			3	3	0	—	4,5
2	1	2	—	—	0	6	2	28,3	19,8

Tableau 2. Intensités observées et calculées aux neutrons

$\lambda = 1,292 \text{ \AA}$

<i>h k l</i>	<i>I</i> _{obs}	<i>I</i> _{cal}
0 1 1	—	0,1
0 2 0	0,9	0
1 1 0	—	0
1 0 1	6,2	7,1
1 1 1	1,2	1,4
1 2 0	—	0,1
1 2 1	20,4	19,7
0 0 2		
0 3 1	—	0
1 3 0	3,4	4,2
0 2 2	—	1,1
1 3 1	6,1	5,7
0 4 0		
2 0 0		
1 1 2	1,9	2,1
2 1 0		
1 2 2	100	96,8
2 1 1		
1 4 0		
2 2 0		
1 4 1	12,1	12,7
2 2 1		
1 3 2		
2 3 0	11,9	13,0
0 1 3		

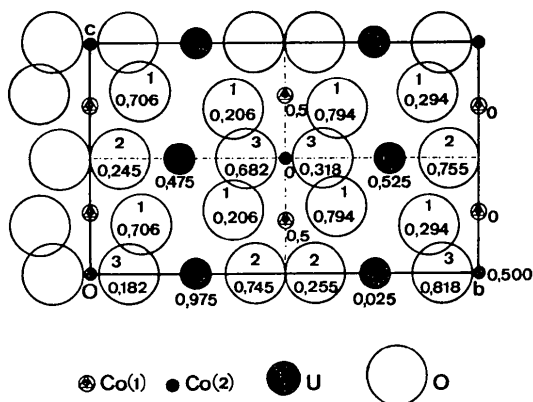
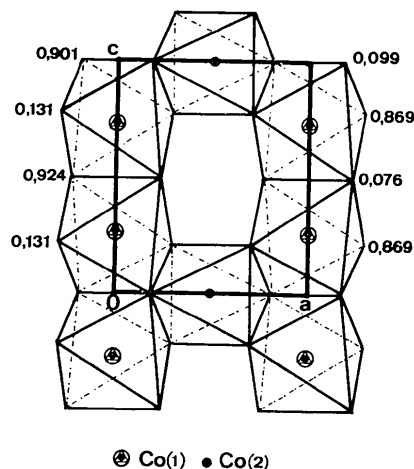
Description de la structure

La Fig. 1 représente la structure de $\text{Co}_3\text{U}_2\text{O}_8$ en projection cotée selon l'axe *a*. L'empilement des ions oxygène est du type hexagonal compact déformé suivant cet axe.

Les plus courtes distances entre cations apparaissent dans le Tableau 3.

Tableau 3. Distances entre cations en Å

	U	Co(1)	Co(2)
U	4,02 (2)	3,26 (3)	3,71 (2)
Co(1)		2,83 (9)	3,05 (2)
Co(2)			> 4

Fig. 1. Projection cotée de la structure de $\text{Co}_3\text{U}_2\text{O}_8$ sur le plan *Oyz*.Fig. 2. Enchaînement des octaèdres d'ions oxygène entourant les ions cobalt. Tous les ions cobalt représentés sont situés à la cote $y=0$.

Les figures de coordination des cations sont des octaèdres, le Tableau 4 précise ces environnements.

Tableau 4. Distances cation-oxygène dans les octaèdres

	Distances (Å)	Nombre de distances équivalentes
U—O(1)	2,40 (6)	2
U—O(1)	2,33 (5)	2
U—O(2)	1,96 (7)	1
U—O(3)	2,07 (7)	1
Co(1)—O(1)	2,05 (5)	2
Co(1)—O(2)	2,05 (6)	2
Co(1)—O(3)	2,16 (7)	2
Co(2)—O(1)	2,17 (4)	4
Co(2)—O(3)	1,92 (5)	2

On remarque que les octaèdres d'ions oxygène entourant l'uranium sont aplatis selon des directions proches de $[\bar{1}10]$ et $[110]$ lorsque $z_U=0$ et $\frac{1}{2}$ respectivement. Les distances U—O observées sont comparables à celles retenues pour un ion U^{5+} , comprises entre 2,02 et 2,42 Å dans U_3O_8 (Andresen, 1958; Loopstra, 1964, 1970). La forme aplatie de l'octaèdre est à rapprocher de celle souvent rencontrée dans des oxydes doubles comprenant de l'uranium sous forme d'ions U^{5+} ou U^{6+} (Zachariasen, 1954).

Les octaèdres associés au cobalt présentent une distorsion considérable surtout dans le cas de Co(2). Les valeurs trouvées pour les distances Co—O sont tout à fait comparables à celles correspondant à Co^{2+} dans CoUO_4 où le cobalt possède 4 voisins d'oxygène à 2,20 Å et 2 voisins à 1,95 Å (Bertaut, Delapalme, Forrat & Pauthenet, 1962).

Les octaèdres des ions Co(1) proches voisins ont une arête commune, ce qui donne naissance à des chaînes infinies d'octaèdres d'oxygène parallèles à *c*. Les différentes chaînes n'ont aucun point commun entre elles.

Elles sont reliées dans la direction **a**, par l'intermédiaire des octaèdres des ions $\text{Co}(2)$. Chacun de ces derniers partagent un sommet avec deux octaèdres entourant les ions $\text{Co}(1)$ comme l'indique la Fig. 2.

Les octaèdres d'oxygène des ions uranium joignent les chaînes de $\text{Co}(1)$ séparées par la translation $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$.

Conclusion

La résolution de la structure de $\text{Co}_3\text{U}_2\text{O}_8$ a mis en évidence l'existence de deux types d'ions cobalt et d'un seul type d'ion uranium. L'examen des coordinences octaédriques de ces cations permet de prévoir la présence d'ions Co^{2+} et U^{5+} . Les mesures magnétiques en cours préciseront définitivement l'état de valence des cations.

Des essais de préparation des composés hypothétiques $\text{M}_3\text{U}_2\text{O}_8$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn}$) selon la méthode utilisée pour $\text{Co}_3\text{U}_2\text{O}_8$ (Bacmann, 1971) sont restés

infructueux. Dans tous les cas, on note la formation d'un oxyde double MU_2O_6 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn}$) de structure cubique type fluorine déjà décrite pour MnU_2O_6 (Kemmler-Sack & Rudorff, 1967).

Les données de la diffraction neutronique ont été obtenues par MM. D. Fruchart et P. Wolfers. Nous tenons à leur exprimer nos remerciements.

Références

- ANDRESEN, A. F. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 612-614.
 BACMANN, M. (1971). *Bull. Soc. fr. Minér. Crist.* **94**, 442-443.
 BERTAUT, E. F., DELAPALME, A., FORRAT, F. & PAUTHE-
 NET, R. (1962). *J. Phys. Radium*, **23**, 477-485.
 KEMMLER-SACK, S. & RUDORFF, W. (1967). *Z. Anorg.
 Allgem. Chem.* **354**, 255-300.
 LOOPSTRA, B. O. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 651-654.
 LOOPSTRA, B. O. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 656-657.
 ZACHARIASEN, W. H. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 795-799.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 1572

Polymorphism of Phenobarbitone: The Crystal Structure of 5-Ethyl-5-phenylbarbituric Acid Monohydrate

BY P. P. WILLIAMS

Chemistry Division, Department of Scientific and Industrial Research, Petone, New Zealand

(Received 29 January 1973; accepted 27 February 1973)

Unit-cell constants have been obtained for five of the reported polymorphs of phenobarbitone, 5-ethyl-5-phenylbarbituric acid, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2$. Of these, form XIII has been shown to be a monohydrate. Cell constants of form XIII are $a = 7.157$ (1), $b = 30.879$ (4), $c = 10.870$ (1) Å, *Pbca*, $Z = 8$. Diffractometer intensity data from the hydrate have been used to determine and refine the structure to a conventional *R* value of 0.050. The pyrimidine ring of the phenobarbitone molecule is markedly non-planar, and adopts an envelope conformation with C(5) lying 0.43 Å out of the plane defined by other atoms in the ring. The crystal structure is characterized by sheets, normal to the *y* axis, of hydrophilic character alternating with parallel lipophilic sheets. Within the hydrophilic sheets, each pyrimidine ring is hydrogen-bonded to four water molecules, and each water to four phenobarbitone molecules. The phenobarbitone molecules do not form homo-molecular hydrogen bonds, but associate in pairs through a dipole-dipole interaction. Packing of the phenyl groups in the lipophilic layers is analogous to that found in benzene.

Introduction

The high degree of polymorphism existing in the drug-active barbituric acids has been noted and studied by a number of workers (*e.g.* Fischer, 1932; Fischer & Köfler, 1932; Brandstätter, 1942; Cleverley & Williams 1959; Brandstätter-Kuhnert & Aepkers, 1961). Of the large number of barbituric acids studied, the 5-ethyl-5-phenyl derivative has been found to exhibit the greatest number of polymorphs. Brandstätter-Kuhnert & Aepkers (1961) reported eleven forms, many of which were observed only in binary mixed crystals containing other barbituric acids. Mesley, Clements, Flaherty &

Goodhead (1968) re-investigated the series, and reported two further forms, making a total of thirteen polymorphs. There is still considerable doubt as to how many of these forms can be made from pure phenobarbitone, but it is certain that at least six, and possibly three more, can.

Various studies of crystal structures of barbituric acids and related compounds (*e.g.* Singh, 1965; Bolton, 1963; Craven, Vizzini & Rodrigues, 1969; Craven & Vizzini, 1969) have revealed a variety of intermolecular hydrogen-bonding schemes, and it has been shown, for example, in barbital (5,5-diethylbarbituric acid) (Craven, Vizzini & Rodrigues, 1969; Craven &