

der Differenz-Fouriersynthese zurück. Da ferner der R -Wert bei 6,3% stehenblieb, wurde vermutet, dass molekulare Fehlernungen ähnlich wie beim Stilben und bei den Dithienylen vorliegen. Es wurde ein Modell gerechnet, das berücksichtigte, dass der Thiophenring um die Gerade durch C(5)–C'(5) gedreht ist und mit gewisser Häufigkeit im Kristall vorliegt. Eine Verfeinerung ergab aber keine sinnvollen Ergebnisse. Auch eine Erniedrigung der Raumgruppensymmetrie auf $P2_1$ bzw. Pa brachte keine Verbesserung.

Eine kritische Durchsicht der experimentellen Daten legte dann die Vermutung nahe, dass auf Grund der recht schlecht ausgebildeten Kristalle das Datenmaterial zu ungenau war, um Fehlernungen, die nur mit geringer Häufigkeit auftreten, nachweisen zu können.

Keiner der intermolekularen Abstände ist kürzer als die übliche van der Waals-Länge.

Von den intermolekularen Abständen ist zu erwähnen: S(1)–S'(1): 3,800 (2) Å.

Stellt man den ermittelten Bindungslängen die aus einer modifizierten HMO-Rechnung erhaltenen Bindungsordnungen für die Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindungen gegenüber, so ergibt sich eine gute Korrelation für diese beiden Bindungsparameter (Broser, Kossmehl & Bohn, 1974, unveröffentlichte Ergebnisse). Die Fig. 2 zeigt, dass für die verschiedenen Kohlen-

stoff–Kohlenstoff-Bindungen im *trans*-1,2-Di-2-thienyläthen beim Auftragen der röntgenstrukturanalytisch ermittelten Bindungslänge, R_{exp} , über die für das einzelne Molekül unter Vernachlässigung intermolekularen Wechselwirkungen berechnete Bindungsordnung, $\rho_{\mu\nu}$, eine Korrelationsgrade erhalten wird, zu der auch der Wert für die Bindung C(5)–C'(5) gut passt. Weitere bereits geklärte Strukturen aus der Reihe der Polyarylenalkenylene bzw. Polyheteroarylenalkenylene, die in diesem Zusammenhang von Interesse sind, werden in Kürze veröffentlicht.

Literatur

- BRETON, M. (1974). *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 191–193.
 FINDER, C. J., NEWTON, M. G. & ALLINGER, N. L. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 411.
 HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1953). *Solution of the Phase Problem. I. The Centrosymmetric Crystal*. A. C. A. Monograph No. 3. Ann Arbor: Edwards.
International Tables for X-ray Crystallography (1968). Bd. III, 2. Aufl., S. 213. Birmingham: Kynoch Press.
 KOSMEHL, G., HÄRTEL, M. & MANECKE, G. (1970). *Makromol. Chem.* **131**, 15–36.
 KUNDELL, F. A. (1972). *Crystallographic Least-Squares Program CRYLSQ*, Aarhus Univ., Aarhus, Denmark.
 VISSER, G. J., HEERES, G. J., WOLTERS, J. & VOS, A. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 467–473.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 2634

Structure Cristalline de $\text{CrU}_8\text{S}_{17}$

PAR HENRI NOEL, MICHEL POTEL ET JEAN PADIOU

Laboratoire de Chimie Minérale B, Equipe de Recherche Associée au CNRS, Université de Rennes, Avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes Cedex, France

(Reçu le 7 avril 1975, accepté le 22 avril 1975)

$\text{CrU}_8\text{S}_{17}$ is monoclinic, space group $C2/m$, with $a=13.290$, $b=8.423$, $c=10.427$ Å, $\beta=101^\circ 35'$, $Z=2$. The structure was solved from Nonius CAD-4 diffractometer data, with Patterson and Fourier synthesis, and refined by full-matrix least-squares calculations. The final R value is 0.054. Chromium atoms are octahedrally surrounded by sulphur atoms; uranium atoms occupy three non-equivalent positions with two kinds of coordination polyhedra which can be described as a bicapped trigonal prism and two dodecahedra.

Introduction

Parmi les chalcogénures mixtes d'uranium et d'éléments de transition $3d$ que nous avons isolés dans les systèmes $\text{UX}_2\text{--MX}$, les composés de formule MU_8X_{17} forment une série isostructurale pour tout élément $M=\text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ et $X=\text{S ou Se}$ (Noel, Padiou & Prigent, 1971; Noel, 1973, 1974). Cette formulation correspond au rapport $n=\text{UX}_2/\text{MX}=8$. La complexité des diagrammes Debye–Scherrer de ces

composés rend difficile l'observation de raies supplémentaires qui seraient dues à MS ou US_2 lorsque $n=7$ ou 9, mais un bon accord entre les masses volumiques mesurées et calculées n'est possible que pour $n=8$.

Partie expérimentale

Les monocristaux des sulfures MU_8S_{17} , obtenus par chauffage des sulfures US_2 et MS à 1200°C , en tubes scellés de silice, permettent de déterminer les para-

mètres de la maille cristalline; ils sont toutefois trop petits et leur forme géométrique trop irrégulière pour une bonne mesure des intensités de diffraction X.

L'étude structurale a été effectuée sur un monocristal de $\text{CrU}_8\text{S}_{17}$ préparé par la méthode de transport en phase gazeuse; la réaction a lieu dans un tube de silice scellé sous vide avec un gradient thermique: $950\text{--}850^\circ$; l'agent de transport est ici le brome, introduit, en boîte sèche, sous forme de UBr_4 (10 mg de UBr_4 pour 1 g de produit). Des monocristaux dont la dimension peut atteindre 1 mm, se forment, en une semaine, dans la zone froide.

Données cristallographiques (Noel, 1973)

$a=13,290$ (5), $b=8,423$ (2), $c=10,427$ (4) Å, $\beta=101^\circ 35$ (3)', $V=1143$ Å³, $Z=2$, $D_m=7,20$, $D_x=7,26$ g cm⁻³.

Les extinctions systématiques relevées (hkl avec $h+k=2n$) sont compatibles avec les groupes d'espace $C2$, Cm , $C2/m$.

A la longueur d'onde $\lambda(\text{Mo } K\alpha)=0,7107$ Å, le coefficient d'absorption linéaire de $\text{CrU}_8\text{S}_{17}$ est $\mu=721$, les valeurs des coefficients massiques étant: $\mu(\text{U})=128$ (Roof, 1959), $\mu(\text{Cr})=31$ et $\mu(\text{S})=9,5$ (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962).

Tableau 1. Paramètres atomiques

Les écarts types portant sur le dernier chiffre significatif sont indiqués entre parenthèses. Les facteurs de température sont de la forme $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$. Les coefficients BEQ sont les facteurs de température isotrope équivalents (Å³) calculés à partir des β_{ij} . Les valeurs des β_{ij} sont multipliées par 10^4 .

Site	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	BEQ	
U(1)	8(j)	0,05888 (5)	0,24451 (9)	0,70435 (7)	14,4 (4)	36,8 (8)	23,4 (5)	-0,4 (4)	2,6 (3)	0,0 (5)	1,01
U(2)	4(i)	0,20474 (8)	0	0,4552 (1)	12,7 (5)	39,0 (12)	25,4 (9)	0	3,9 (4)	0	1,01
U(3)	4(i)	0,68206 (8)	0	0,02194 (10)	15,4 (5)	33,1 (12)	24,0 (9)	0	4,5 (5)	0	0,99
Cr	2(a)	0	0	0	17 (3)	51 (8)	25 (5)	0	5 (3)	0	1,22
S(1)	8(j)	0,1273 (4)	0,3051 (6)	0,4670 (4)	17 (2)	35 (5)	30 (3)	-3 (3)	1 (2)	1 (3)	1,15
S(2)	8(j)	0,1327 (4)	0,1889 (6)	0,9735 (4)	16 (2)	39 (5)	24 (4)	-1 (1)	2 (2)	1 (1)	1,09
S(3)	4(i)	0,2106 (6)	0	0,7219 (7)	17 (4)	57 (9)	28 (6)	0	3 (3)	0	1,32
S(4)	4(i)	0,0569 (5)	0	0,2259 (6)	15 (3)	48 (8)	20 (6)	0	4 (3)	0	1,08
S(5)	4(i)	0,3021 (5)	0	0,2433 (7)	16 (4)	59 (9)	25 (6)	0	5 (3)	0	1,25
S(6)	4(i)	0,5202 (5)	0	0,1667 (7)	15 (4)	48 (9)	29 (6)	0	7 (3)	0	1,18
S(7)	2(c)	0	0	0,5	17 (5)	26 (10)	27 (8)	0	5 (4)	0	1,03

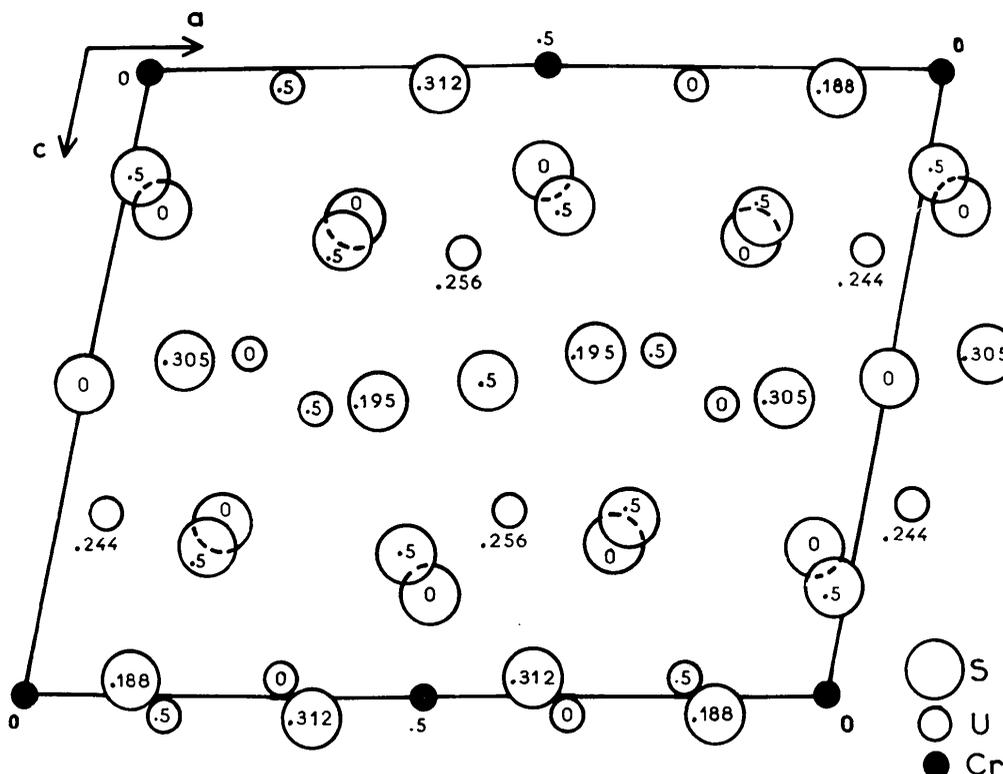


Fig. 1. Projection de la structure suivant $[010]$. Les nombres représentent la valeur de la cote y .

Mesure des intensités

2846 réflexions ont été mesurées sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4, à partir d'un monocristal usé en sphère de rayon moyen $r=9,10^{-2}$ mm. 2542 réflexions ont été conservées: elles répondent au critère $\sigma(I)/I < 1$ avec: $\sigma(I)/I = [I_m + \tau^2(F_1 + F_2)]^{1/2} / [I_m - \tau(F_1 + F_2)]$, où τ est le rapport du temps de comptage de la réflexion I_m sur le temps de comptage du fond continu ($F_1 + F_2$) mesuré de part et d'autre de la tache.

La moyenne étant effectuée sur les intensités telles que $I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \neq I_{\bar{h}k\bar{l}} = I_{h\bar{k}\bar{l}}$, il reste 1660 réflexions indépendantes, avec une variation relative moyenne des équivalentes égale à 2,9%.

Ces intensités expérimentales, affectées des coefficients de Lorentz et de polarisation, ont été corrigées de l'absorption par interpolation de Lagrange de la fonction $A^* = f(\sin \theta)$. Les valeurs de A^* sont celles données pour $\mu r = 6,5$ dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1967).

Résolution et affinement de la structure

La structure a été résolue selon la méthode de l'atome lourd. Les facteurs de diffusion sont calculés d'après la formulation de Vand, Eiland & Pepinsky (1957), modifiée par Forsyth & Wells (1959), soit:

$$f = A \exp(-a \sin^2 \theta / \lambda^2) + B \exp(-b \sin^2 \theta / \lambda^2) + C.$$

Les valeurs de A , a , B , b , C sont celles données par Moore (1963). Les corrections de dispersion anormale sont effectuées avec les valeurs Af' et Af'' données dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Les affinements par moindres carrés ont été réalisés à l'aide du programme *SFLS-5* (Prewitt, 1966), la fonction minimisée étant: $\sum(|F_o| - Z_k|F_c|)^2$ où F_o et F_c sont les facteurs de structure observés et calculés, et Z_k la constante d'échelle définie par $\sum|F_o|/|F_c|$.

Le calcul de la fonction de Patterson tridimensionnelle nous a permis de localiser les atomes d'uranium dans une position $8(j)$ et deux positions $4(i)$ du groupe d'espace $C2/m$. Trois cycles d'affinement portant sur les positions ainsi déterminées conduisent au facteur $R = \sum[(|F_c| - Z'_k|F_o|) / Z'_k|F_o|] = 0,18$, en imposant un facteur d'agitation thermique isotrope $B = 0,8$ à tous les atomes.

Compte tenu des valeurs respectives des pics de densité électronique, une série de Fourier tridimensionnelle nous permet ensuite de localiser, sans ambiguïté, les 34 atomes de soufre, répartis dans deux positions $8(j)$, quatre positions $4(i)$ et une position $2(c)$, et deux atomes de chrome dans une position $2(a)$, confirmant ainsi la formulation proposée.

Quatre cycles d'affinement portant sur les paramètres atomiques de tous les atomes affectés de facteurs d'agitation thermique isotropes conduisent à $R = 0,055$. Quatre cycles supplémentaires, effectués en supposant l'agitation thermique anisotrope, ne modi-

fient que très peu ce facteur qui devient $R = 0,054$. Il n'a pas été tenu compte de l'extinction secondaire.

Les coordonnées atomiques et les paramètres d'agitation thermique sont donnés dans le Tableau 1.*

Description de la structure

La Fig. 1 montre une projection de la structure suivant l'axe b . Les atomes d'uranium, qui occupent trois sites cristallographiques, sont tous octacoordinés par les atomes de soufre, avec deux types d'environnement.

L'uranium U(1) a un environnement huit-prismatique déformé (Fig. 2) déjà observé dans CrUS_3 (Noel, Padiou & Prigent, 1975). Ces prismes triangulaires sont assemblés en doubles chaînes se développant dans la direction $[010]$, les prismes mettant en commun leurs arêtes S-S parallèles au plan ac .

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31085: 6 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

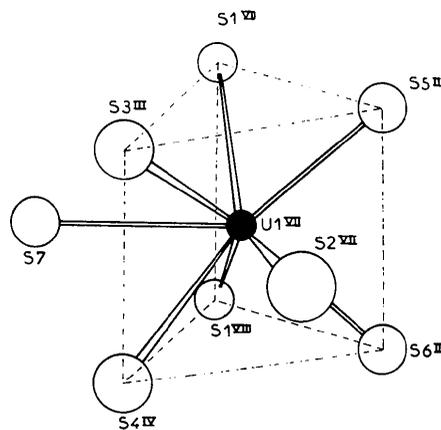


Fig. 2. Environnement de l'atome d'uranium U(1).

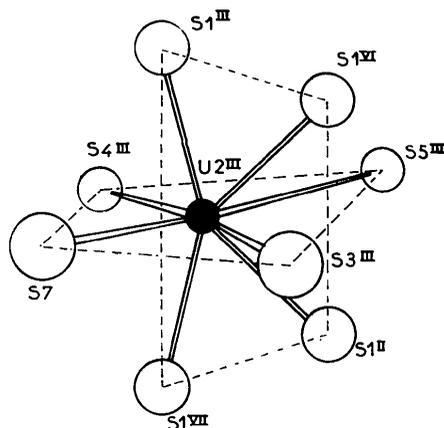


Fig. 3. Environnement de l'atome d'uranium U(2).

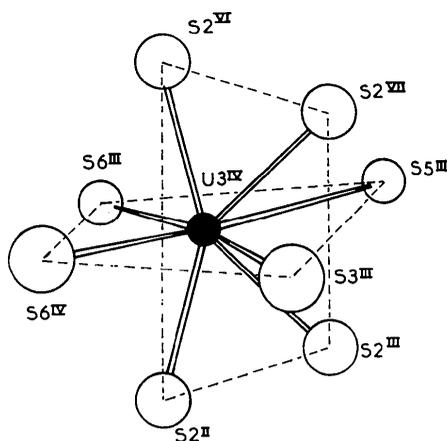


Fig. 4. Environnement de l'atome d'uranium U(3).

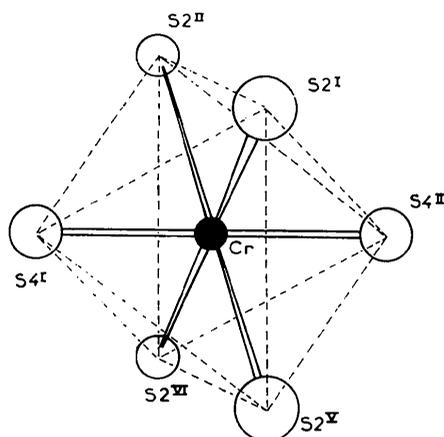


Fig. 5. Environnement de l'atome de chrome.

Les atomes de soufre qui constituent les environnements de U(2) et U(3) sont répartis aux sommets de deux trapèzes situés dans deux plans orthogonaux (Figs. 3 et 4). Le polyèdre de coordination défini par une telle configuration est un dodécaèdre (Lippard & Russ, 1968). Dans les deux cas, l'uranium n'est pas exactement placé à l'intersection des deux plans, et les dodécaèdres sont légèrement déformés.

Les dodécaèdres constituant les environnements des U(2) ont en commun, soit un sommet S(7) lorsque les atomes d'uranium sont dans le même plan, soit une arête S(1)–S(1) lorsque les uraniums sont dans des plans distants de $b/2$.

Les polyèdres de coordination de U(3) sont liés entre eux par l'intermédiaire d'arêtes S(6)–S(6) pour deux atomes d'uranium voisins dans le même plan de cote $y=0$ ou $\frac{1}{2}$, et S(2)–S(2) pour deux atomes U situés dans des plans distants de $b/2$.

Les atomes de chrome, situés sur un centre de symétrie, et en position de face C centrée, sont octacoordinés par le soufre (Fig. 5), comme dans CrUS_3 , mais ici les octaèdres n'ont ni arêtes, ni sommet communs, alors qu'ils forment des chaînes tridirectionnelles dans CrUS_3 .

Tableau 2. Principales distances interatomiques

Environnement de U(1 ^{VI})			
U(1)–S(1 ^{VI})	2,85 Å	U(1)–S(2 ^{VII})	2,82 Å
U(1)–S(3 ^{III})	2,86	U(1)–S(1 ^{VIII})	2,79
U(1)–S(5 ^{II})	2,81	U(1)–S(4 ^{IV})	2,75
U(1)–S(7)	2,95	U(1)–S(6 ^I)	2,84
Environnement de U(2 ^{III})			
U(2)–S(4 ^{III})	2,77	U(2)–S(1 ^{III})	2,78
U(2)–S(7)	2,85	U(2)–S(1 ^{VII})	2,78
U(2)–S(3 ^{III})	2,77	U(2)–S(1 ^{II})	2,76
U(2)–S(5 ^{III})	2,78	U(2)–S(1 ^{VI})	2,76
Environnement de U(3 ^{IV})			
U(3)–S(6 ^{III})	2,99	U(3)–S(2 ^{II})	2,73
U(3)–S(6 ^{IV})	2,87	U(3)–S(2 ^{III})	2,92
U(3)–S(3 ^{III})	2,76	U(3)–S(2 ^{VII})	2,92
U(3)–S(5 ^{III})	2,81	U(3)–S(2 ^{VI})	2,73
Environnement de Cr			
Cr–S(2 ^I)	2,43	Cr–S(2 ^V)	2,43
Cr–S(2 ^{II})	2,43	Cr–S(4 ^I)	2,33
Cr–S(2 ^{VI})	2,43	Cr–S(4 ^{II})	2,33

Le code de symétrie est le suivant :

(I)	x	$y z$	(V)	x	$\bar{y} z$
(II)	\bar{x}	$y \bar{z}$	(VI)	\bar{x}	$\bar{y} \bar{z}$
(III)	$\frac{1}{2} + x$	$\frac{1}{2} + y z$	(VII)	$\frac{1}{2} + x$	$\frac{1}{2} - y z$
(IV)	$\frac{1}{2} - x$	$\frac{1}{2} + y \bar{z}$	(VIII)	$\frac{1}{2} - x$	$\frac{1}{2} - y \bar{z}$

Dans le Tableau 2 sont portées les distances U–S et Cr–S, avec les valeurs moyennes suivantes : U(1)–S = 2,83 Å ; U(2)–S = 2,78 Å ; U(3)–S = 2,84 Å ; Cr–S = 2,40 Å, les distances les plus courtes U–U étant : U(1)–U(2) = 4,09 et 4,11 Å ; U(1)–U(1) = 4,12 Å.

Pour le soufre, on distingue trois types d'environnements :

- le soufre S(7) est entouré de six atomes d'uranium, avec une disposition octaédrique ;
- les atomes de soufre S(1), S(3), S(5) et S(6) sont environnés par quatre atomes d'uranium formant des tétraèdres très déformés ;
- les atomes S(2) et S(4) sont liés à trois atomes d'uranium et un atome de chrome avec également une disposition de type tétraédrique.

Références

- FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412–415.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, p. 162. Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1967). Vol. II, p. 304. Birmingham: Kynoch Press.
- LIPPARD, S. J. & RUSS, B. J. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 1686–1688.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
- NOEL, H. (1973). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **277**, 463–464.
- NOEL, H. (1974). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **279**, 513–515.
- NOEL, H., PADIOU, J. & PRIGENT, J. (1971). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **272**, 206–208.
- NOEL, H., PADIOU, J. & PRIGENT, J. (1975). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **280**, 123–126.
- PREWITT, C. T. (1966). *Fortran IV Full-matrix Crystallographic Least-squares Program, SFLS-5*.
- ROOF, R. B. (1959). *Phys. Rev.* **113**, 820–825.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303–306.