

série. La connaissance de leurs formules permet de préciser leurs mécanismes de formation et d'en déduire ceux des alcools alkylidènes tricyclobutaniques représentés sur la Fig. 1. Cette étude, enfin, permet de mettre à jour les mécanismes des réactions intervenant au cours des élimination-addition en série cyclohexénique (Fixari *et al.*, 1976).

Références

- BRUNET, J. J., FIXARI, B. & CAUBÈRE, P. (1974). *Tetrahedron*, **30**, 1237–1243.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CAUBÈRE, P. & BRUNET, J. J. (1972). *Tetrahedron*, **28**, 4835–4845.
- CHRÉTIEN-BESSIÈRE, Y., DE SALBRES, H. & MONTHEARD, J. P. (1963). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2546–2550.
- COURTOIS, A., PROTAS, J., BRUNET, J. J. & CAUBÈRE, P. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **274**, 2162–2165.
- COURTOIS, A., PROTAS, J., FIXARI, B. & BRUNET, J. J. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2064–2069.
- COURTOIS, A., PROTAS, J. & RINALDI, D. (1977). *J. Mol. Struct.* A paraître.
- FIXARI, B., BRUNET, J. J. & CAUBÈRE, P. (1976). *Tetrahedron*, **32**, 927–934.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91–96.
- GOLDSTEIN, P., SEFF, K. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 778–791.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 2411–2414

Structure Cristalline du Dioxodichloro Bis(hexaméthylphosphorotriamide) Uranium(VI) $\text{UO}_2\text{Cl}_2\{\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\}_2$

PAR RENÉ JULIEN, NOËL RODIER ET PARVIZ KHODADAD

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.-B. Clément, 92290 Chatenay-Malabry, France

(Reçu le 13 janvier 1977, accepté le 25 janvier 1977)

$\text{UO}_2\text{Cl}_2\{\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\}_2$ crystallizes in the tetragonal system. $a = b = 10.402$ (5) and $c = 23.73$ (1) Å; $Z = 4$. The structure was solved by the heavy-atom method and refined by least-squares calculations with 1215 independent structure factors. Taking into account anomalous dispersion, the final R value is 0.055 for space group $P4_12_12$ and 0.065 for space group $P4_32_12$. The most probable space group is, therefore, $P4_12_12$.

Préparation

Le dioxodichloro bis(hexaméthylphosphorotriamide) uranium(VI) a été obtenu pour la première fois par Majumdar, Battacharyya & Bera (1971). Dans le cas présent, il a été préparé par action de l'hexaméthylphosphoramide (HMPA) sur le chlorure d'uranyle en solution aqueuse. On obtient un précipité cristallisé de couleur jaune qui, après filtration sur verre fritté, est lavé à l'éther-oxyde d'éthyle, puis séché. L'analyse chimique a permis de vérifier que la composition du produit ainsi préparé est bien, aux erreurs d'expériences près, celle représentée par la formule indiquée ci-dessus.

Groupe spatial

Le monocristal choisi pour réaliser l'étude structurale a la forme d'un octaèdre dont l'arête mesure approximativement 75 μm . Les diagrammes d'oscillation et de

Weissenberg, obtenus avec le rayonnement $\text{Cu K}\alpha$, montrent un réseau quadratique de paramètres $a = b = 10.402$ (5) et $c = 23.73$ (1) Å. En admettant la présence de quatre unités formulaires par maille, la masse volumique calculée ($\mu_c = 1,81 \text{ g cm}^{-3}$) est très voisine de la masse volumique déterminée expérimentalement à partir de monocristaux ($\mu_m = 1,80 \text{ g cm}^{-3}$). Les seules conditions qui limitent l'existence des réflexions s'écrivent: $h00: h = 2n$ et $00l: l = 2n$. Elles sont compatibles avec les deux groupes spatiaux $P4_12_12$ et $P4_32_12$ désignés respectivement par les numéros 92 et 96 dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1952).

Mesure de l'intensité des réflexions

L'appareil utilisé est un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4 utilisant le rayonnement $\text{Mo K}\alpha$ isolé par un monochromateur. Les conditions de fonctionnement du diffractomètre au cours de la mesure

sont les suivantes: balayage $\omega/2\theta$ d'amplitude $s(^{\circ}) = 0,60 + 0,90 \operatorname{tg} \theta$ avec $0 \leq \theta \leq 32^{\circ}$; ouverture du compteur $D(\text{mm}) = 2,70 + 0,6 \operatorname{tg} \theta$; domaine des mesures: $0 \leq h, k \leq 15$ avec $h \geq k$ et $0 \leq l \leq 35$; réflexions utilisées pour vérifier la stabilité de fonctionnement du diffractomètre: 321, 322 et 510. Ces réflexions ont été testées chacune 26 fois au cours de l'enregistrement. L'écart-type relatif moyen sur les facteurs de structure qui leur correspondent est égal à 0,017.

1215 réflexions ont été conservées pour la résolution de la structure. Si I désigne l'intensité de l'une d'entre elles et $\sigma(I)$ l'écart-type sur la valeur de I , le critère de sélection retenu s'écrit: $I > 3\sigma(I)$.

Détermination de la structure

Aucun argument ne permettant, à ce stade, de choisir l'un ou l'autre des deux groupes spatiaux possibles, la détermination des positions atomiques a été effectuée en utilisant le groupe $P4_12_12$.

Si la maille contient quatre unités formulaires, donc quatre atomes d'uranium, les positions vraisemblables pour ces derniers sont les positions 4(a), dont les coordonnées sont de la forme: $(x, x, 0)$, $(\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2})$ et $\pm(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4})$.

La valeur approchée de x a été déduite des coordonnées des pics de la fonction de Patterson susceptibles de correspondre aux interactions d'atomes d'uranium se déduisant les uns des autres par les relations précédentes. Puis, le calcul de la densité électronique a permis de localiser progressivement les autres atomes à l'exception des atomes d'hydrogène. Au cours de l'affinement des coordonnées atomiques, réalisé avec le programme des moindres carrés de Busing, Martin & Levy (1962), les facteurs de diffusion utilisés sont ceux que Cromer & Waber (1974) ont calculés. Ils ont été corrigés de la partie réelle de la diffusion anormale (Cromer, 1974). En supposant isotrope l'agitation thermique de tous les atomes, le facteur $R = \Sigma |F_o -$

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å)

U—O(1)	1,76 (1)	U—Cl(1)	2,661 (5)
U—O(1')	1,76 (1)	U—Cl(2)	2,672 (5)
U—O(2)	2,30 (1)	O(2)—P'	1,48 (1)
U—O(2')	2,30 (1)	P—O(2')	1,48 (1)
P—N(1)	1,67 (2)	N(2)—C(3)	1,43 (4)
P—N(2)	1,65 (2)	N(2)—C(4)	1,50 (4)
P—N(3)	1,63 (2)	N(3)—C(1)	1,45 (3)
N(1)—C(5)	1,47 (4)	N(3)—C(6)	1,49 (3)
N(1)—C(2)	1,47 (4)		

Tableau 3. Quelques angles de liaisons ($^{\circ}$)

Cl(1)—U—Cl(2)	180 (1)	Cl(2)—U—O(1)	89,5 (5)
Cl(1)—U—O(2)	88,0 (4)	Cl(1)—U—O(1)	90,5 (5)
O(1)—U—O(2)	89,1 (7)	O(2)—P—N(1)	108 (1)
O(2)—P—N(2)	108 (1)	O(2)—P—N(3)	112 (1)
N(1)—P—N(2)	113 (1)	N(2)—P—N(3)	110,8 (8)
P—N(1)—C(2)	121 (2)	P—N(1)—C(5)	123 (2)
P—N(2)—C(3)	116 (2)	P—N(2)—C(4)	125 (2)
P—N(3)—C(1)	117 (2)	P—N(3)—C(6)	127 (2)
C(1)—N(3)—C(6)	114 (2)	C(3)—N(2)—C(4)	113 (3)
C(2)—N(1)—C(5)	115 (3)		

$|F_c|/\Sigma F_o$ prend, comme prévu, la même valeur dans les deux groupes spatiaux, soit 0,053. Si l'on tient compte dans l'affinement de la partie imaginaire de la diffusion anormale, importante surtout dans le cas de l'uranium (9,65 e), la valeur de R remonte à 0,071 dans l'hypothèse du groupe $P4_12_12$ et à 0,089 dans celle du groupe $P4_32_12$. La prise en considération pour tous les atomes de l'agitation thermique anisotrope conduit à $R = 0,055$ dans le premier cas et à $R = 0,065$ dans le second. Ainsi, sans être une preuve absolument formelle, ces résultats sont en faveur du groupe $P4_12_12$.

Le Tableau 1 indique les valeurs des coordonnées atomiques relatives.* Dans le Tableau 2 sont rapportées les principales distances interatomiques et dans le Tableau 3 quelques angles de liaisons.

Description de la structure

La Fig. 1 représente la projection sur la face (001) de la portion de la structure définie par $0 \leq x, y \leq \frac{1}{2}$ ou située au voisinage immédiat de ces limites. Les nombres placés à l'intérieur ou auprès des cercles représentant les atomes, expriment, en centièmes, les coordonnées relatives z de ces derniers. Les atomes reliés par des segments de droite appartiennent à un même motif formulaire.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32481: 13 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.

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives

	x	y	z
U	0,52484 (8)	0,47516 (8)	0,75
Cl(1)	0,7053 (6)	0,2914 (6)	0,75
Cl(2)	0,3436 (6)	0,6564 (6)	0,75
P	0,2785 (6)	0,2101 (6)	0,7612 (2)
O(1)	0,530 (1)	0,482 (2)	0,0741 (5)
O(2)	0,685 (1)	0,624 (1)	0,7448 (9)
N(1)	0,163 (2)	0,260 (2)	0,8028 (9)
N(2)	0,224 (2)	0,173 (3)	0,7000 (9)
N(3)	0,339 (2)	0,079 (2)	0,7867 (9)
C(1)	0,457 (3)	0,301 (3)	0,763 (2)
C(2)	0,033 (3)	0,204 (3)	0,800 (1)
C(3)	0,186 (4)	0,273 (5)	0,663 (1)
C(4)	0,193 (4)	0,040 (4)	0,682 (2)
C(5)	0,189 (3)	0,345 (4)	0,849 (2)
C(6)	0,301 (3)	0,016 (3)	0,839 (1)

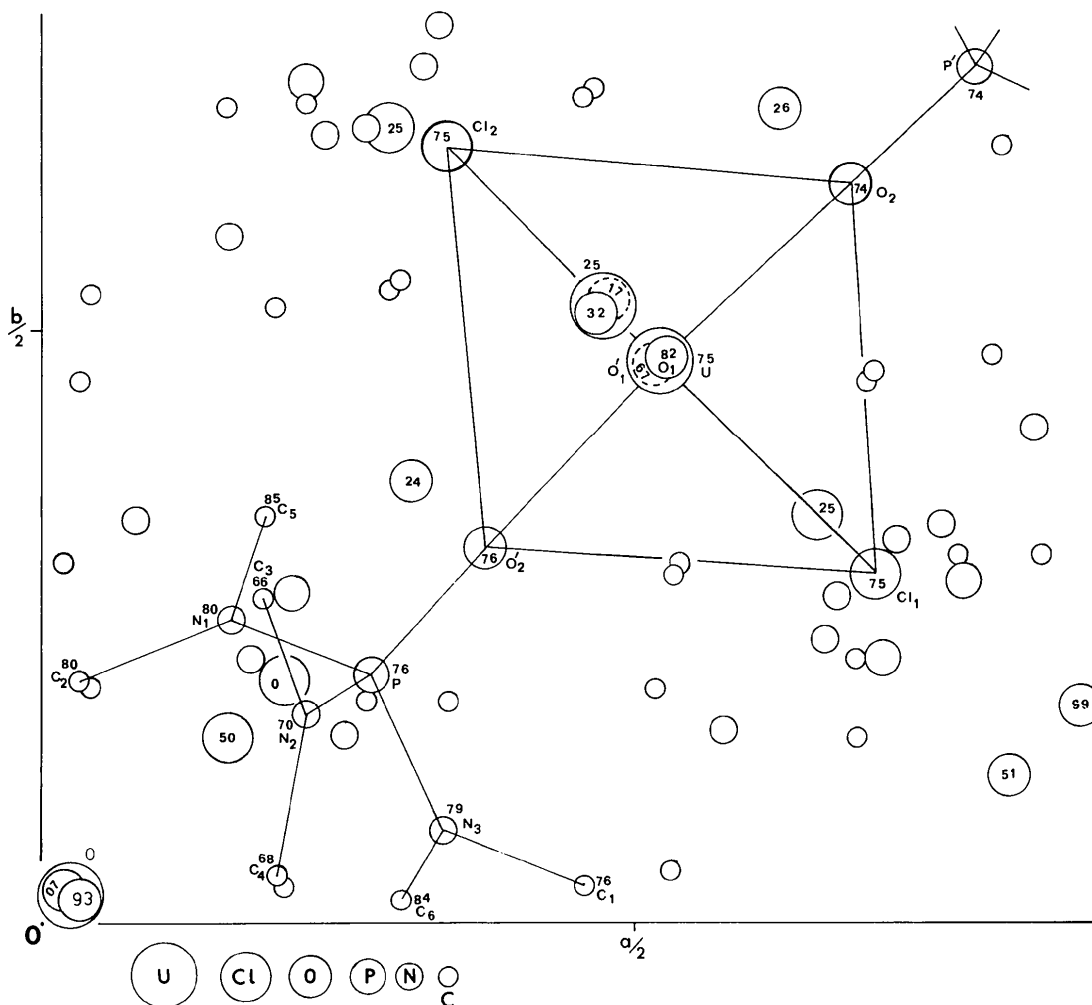


Fig. 1. La projection sur la face (001) de la portion de la structure définie par $0 \leq x, y \leq \frac{1}{2}$ ou située au voisinage immédiat de ces limites.

L'atome d'uranium est entouré de quatre atomes d'oxygène et de deux atomes de chlore qui forment un octaèdre dont les diagonales sont très inégales. Les atomes de chlore occupent deux sommets opposés du polyèdre de coordination et sont situés respectivement à 2,661 et 2,672 Å de l'atome d'uranium, c'est-à-dire à des distances tout à fait comparables aux distances U-Cl rencontrées par Bois, Nguyen & Rodier (1976*a,b*) dans le bis(triéthylammonium) tétrachlorodioxouranium(VI), et le bis(tétraéthylammonium) tétrachlorodioxouranium(VI), soit 2,65 et 2,68 Å. On peut distinguer deux sortes de liaisons U-O. Les atomes d'oxygène, liés uniquement à l'atome d'uranium, en sont éloignés seulement de 1,76 Å, soit à une distance voisine de celles calculées par Bois *et al.* (1976*a,b*) dans les complexes déjà cités. Les atomes d'oxygène qui rattachent à l'uranium les deux groupements phosphorotriamides occupent, comme les atomes de chlore, des positions *trans*. Les distances U-O correspondantes mesurent 2,30 Å. Les angles que font entre elles les dif-

férentes liaisons réalisées par l'atome d'uranium sont tous voisins de 90°.

L'atome d'oxygène et les trois atomes d'azote liés à l'atome de phosphore réalisent un tétraèdre dans lequel les angles des liaisons issues de l'atome central varient de 108 à 112° et admettent pour moyenne 109,3°. Les liaisons P-O et P-N sont du même ordre de grandeur que celles observées par Bullen, Stephens & Wade (1969) dans le triamide phosphorique $OP(NH_3)_3$ et par Khodadad, Viostat & Rodier (1977) dans le dioxodichloro bis(hexaméthylphosphorotriamide) molybdène(V); elles mesurent respectivement 1,48 et 1,65 Å. Les liaisons N-C ont pour longueur moyenne 1,46 Å.

Références

- BOIS, C., NGUYEN, Q. D. & RODIER, N. (1976*a*). *Acta Cryst.* **B32**, 1541.
 BOIS, C., NGUYEN, Q. D. & RODIER, N. (1976*b*). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 755-757.

- BULLEN, G. J., STEPHENS, F. S. & WADE, R. J. (1969). *J. Chem. Soc. (A)*, p. 1804.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CROMER, D. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, pp. 149–150. Birmingham: Kynoch Press.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, p. 72. Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography (1952). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
- KHODADAD, P., VIOSSAT, B. & RODIER, N. (1977). *Acta Cryst.* 1035–1037.
- MAJUMDAR, A. K., BATTACHARYYA, R. G. & BERA, D. C. (1971). *Chem. Ind.* p. 730.

Acta Cryst. (1977). B33, 2414–2417

R_3T_2 Compounds (R = Rare Earth or Y; T = Rh, Pd, Pt) with the Rhombohedral Er_3Ni_2 Structure Type

BY JOËL LE ROY, JEAN-MICHEL MOREAU AND DOMINIQUE PACCARD

Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X, Université de Genève, 24 quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4, Switzerland and Centre Universitaire de Savoie, IUT Annecy et Laboratoire de Magnétisme, CNRS, Grenoble, France

AND ERWIN PARTHÉ

Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X, Université de Genève, 24 quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4, Switzerland

(Received 22 December 1976; accepted 28 January 1977)

Sm_3Rh_2 crystallizes with the Er_3Ni_2 structure type. Space group $R\bar{3}$, $a = 8.701$ (2), $c = 16.526$ (7) Å, $Z = 9$, $D_x = 9.06$ g cm $^{-3}$; μ (Mo $K\alpha$) = 430 cm $^{-1}$. Direct methods, absorption correction, least-squares refinement. $R = 0.11$ for 451 independent reflexions. Ce_3Rh_2 , Pr_3Rh_2 , Nd_3Rh_2 , La_3Pt_2 , Ce_3Pt_2 , Pr_3Pt_2 , Nd_3Pt_2 and Y_3Pd_2 are isostructural with Sm_3Rh_2 . The Er_3Ni_2 structure type is compared with the U_3Si_2 structure type which has been found with rare-earth-palladium compounds. Both structures are characterized by transition-metal-centred trigonal double prisms and rare-earth-centred cubes.

Introduction

Phase diagrams have been published for the systems La–Rh and Nd–Rh (Singh & Raman, 1969, 1970), for Er–Rh (Ghassem & Raman, 1973a) and for Gd–Rh (Loebich & Raub, 1976). Intermediate phases have been reported for some other rare-earth–Rh systems (Ghassem & Raman, 1973b). The structures of the numerous compounds with a Rh content between 37.5 and 50 at.% were all unknown before 1974. Raman (1976) has recently recognized that the compounds with formula R_5Rh_4 ($R = La, Ce, Nd, Sm, Gd$) crystallize in the orthorhombic Gd_5Si_4 -type structure. At the same time, Moreau, Paccard & Parthé (1976) analysed structurally the compounds with formula R_3Rh_2 ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y$) which crystallize in the new tetragonal Y_3Rh_2 -type structure. There was still an unknown structure for compounds of the same composition formed with light rare-earth elements. Phase-diagram studies in the system Y–Pd by Loebich & Raub

(1973) indicate the presence of a compound Y_3Pd_2 with unknown structure. No phase-diagram data for R –Pt systems are known. It was thus necessary to perform systematic investigations in order to find out what compounds exist.

Experimental

The compounds were prepared by the conventional arc-melting technique. The initial stoichiometry was R_5Rh_4 ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm$) and Y_3Pd_2 according to phase diagrams and R_3Pt_2 ($R = La, Ce, Pr, Nd$) for Pt compounds. Powder was obtained from the crushed button and X-ray patterns were taken with a Guinier–de Wolff camera and Cu $K\alpha$ radiation. The diagrams show that all these compounds are isotypic, except La_5Rh_4 . A single crystal was isolated from the Sm_5Rh_4 melt. Its hexagonal lattice constants and intensities were measured with graphite-monochromated Mo $K\alpha$ radiation on a