

à *c*, orientation toujours observée dans ce type de structure ($\text{La}_{10}\text{Er}_9\text{S}_{27}$, Carré & Laruelle, 1973). On remarquera que les deux atomes de soufre [S(2) et S(4)] qui se trouvent dans le plan de l'atome de samarium sont très proches l'un de l'autre. Leur distance mutuelle est de 3,03 Å alors que les valeurs se situent usuellement autour de 3,60 Å. Mais cette distance est aussi couramment observée dans ce type de coordination. Les contacts entre atomes de soufre ont pour valeur moyenne 3,61 Å et pour valeurs extrêmes 3,03 et 3,91 Å. L'édifice structural de ces différents polyèdres se construit donc de la façon suivante:

– Deux rangées d'octaèdres (In-S_6) bien différenciées ne partageant entre elles aucun atome de soufre. Ces rangées sont dirigées parallèlement à *c* et l'empilement des octaèdres se fait par mise en commun d'une arête.

– Des empilements de prismes à base triangulaire entourant respectivement les atomes de Sm(1) et Sm(2).

– Des empilements de pseudo-octaèdres d'atomes de soufre correspondant à Sm(3). Les plans équatoriaux de ces octaèdres se placent dans le prolongement les uns des autres, parallèlement à *c*.

Conclusion

L'atome d'indium a dans cette structure l'environnement octaédrique le plus habituellement réalisé dans ses dérivés soufrés. L'atome de samarium a lui aussi les deux sortes d'environnement qu'il présente de façon usuelle et qui sont caractéristiques des terres rares intermédiaires (Sm, Gd, Tb).

On peut remarquer que les terres rares les plus lourdes (ytterbium et lutetium) acceptent presque toujours un environnement octaédrique régulier, et qu'elles pourraient éventuellement remplacer l'indium sur un site. En fait cette structure présente beaucoup d'analogies avec les structures de sulfures mixtes à deux terres rares. La ségrégation de l'indium dans des sites particuliers est très remarquable.

Références

- BUERGER, M. J. (1959). *Vector Space*, p. 239. New York: John Wiley.
 CARRÉ, D. & LARUELLE, P. (1973). *Acta Cryst.* B29, 70–73.
 TOMPA, H. & DE MEULENAER, J. (1965). *Acta Cryst.* 19, 1014–1018.

Acta Cryst. (1977). B33, 2542–2546

Structure Cristalline de UO_2Br

PAR JEAN-CLAUDE LEVET ET MICHEL POTEL

Laboratoire de Chimie Minérale B associé au CNRS n° 254, Université de Rennes, avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes Cédex, France

ET JEAN-YVES LE MAROUILLE

Laboratoire de Cristallographie associé au CNRS n° 254, Université de Rennes, avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes Cédex, France

(Reçu le 19 janvier 1977, accepté le 7 février 1977)

UO_2Br crystallizes in the orthorhombic system, space group *Cmcm* (which assumes $Z = 4$): $a = 4.106$ (1), $b = 20.200$ (5), $c = 3.980$ (1) Å, $D_x = 7.04$, $D_m = 6.97$ g cm⁻³. The structure was solved by the heavy atom method from three-dimensional diffractometer data with Patterson and Fourier syntheses and full-matrix least-squares refinement. The final *R* value is 0.057 after absorption corrections. The structure consists of $(\text{UO}_{2/2}\text{O}_{3/3}\text{Br}_{2/2})_{\infty}^2$ layers perpendicular to [010]. The coordination polyhedron around the uranium atom is a pentagonal bipyramid. Layers are connected to each other solely by van der Waals interactions involving Br. Structural relations between $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$, UO_2Br , PaOBr_3 and PaCl_5 are discussed.

On connaît actuellement deux oxybromures d'uranium pentavalent: UOBr_3 (Prigent, 1953) et UO_2Br . Le premier est isotype de PaOBr_3 dont la structure a été décrite par Brown, Petcher & Smith (1975). Nous décrivons ici la structure de UO_2Br .

Partie expérimentale

L'oxybromure d'uranium pentavalent, UO_2Br , a été préparé par action de HBr sur UO_3 (Levet, 1965) ou par décomposition thermique de UO_2Br_2 sous courant

d'azote (Guéguin, 1966). Ces préparations, effectuées à des températures inférieures à 300°C, conduisent à un produit mal cristallisé. A 500°C, sous atmosphère de brome, les réactions en tube scellé entre U_3O_8 et UBr_4 ou UO_3 et $UOBr_2$ nous donnent un produit microcristallin.

Nous avons préparé des monocristaux de UO_2Br par décomposition thermique de UO_2Br_2 anhydre, à 650°C, en tube de silice scellé sous vide. A cette température, la pression de brome établie dans le tube doit être d'environ 10 atm, pression supérieure à celle de dissociation de UO_2Br .

Les cristaux fréquemment maclés, d'aspect lamellaire, sont rectangulaires, de couleur marron et très facilement clivables. Leur très faible épaisseur les rend très déformables. En outre, la sensibilité de UO_2Br vis-à-vis de l'air ambiant nécessite des manipulations en boîte sèche; les déterminations cristallographiques ont dû être conduites sous un flux d'argon sec.

Le coefficient d'absorption linéaire de UO_2Br , à la longueur d'onde $\lambda(Mo K\alpha) = 0,7107 \text{ \AA}$, est égal à 735 cm^{-1} ; la valeur du coefficient massique μ de l'uranium est donnée par Roof (1959). Les autres valeurs proviennent de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

1580 réflexions de la demi-sphère réciproque ont été enregistrées jusqu'à une valeur de $\theta \leq 35^\circ$ à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD-4, à partir d'un monocristal de dimensions $12 \times 183 \times 143 \mu\text{m}$, maintenu sous un courant d'argon sec. La mesure périodique de trois réflexions standard au cours de l'enregistrement conduit à un facteur de stabilité égal à 0,01 (Le Marouille, 1972).

La variation des facteurs de transmission de 0,021 à 0,412 a montré la nécessité de corrections d'absorption qui ont été menées selon la méthode d'intégration de Gauss (Coppens, 1965).

Après corrections de Lorentz-polarisation et moyenne des intensités équivalentes, 446 plans ont servi à la détermination structurale.

Résolution et affinement de la structure

Les extinctions systématiques (hkl : $h + k = 2n$; $h0l$: $l = 2n$) ne permettent pas de choisir entre les groupes $C222_1$, $Cmc2_1$ et $Cmcm$.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd qui conduit à placer l'uranium dans la position 4(c) du groupe $Cmcm$ choisi arbitrairement. Une série de Fourier tridimensionnelle permet de situer les autres atomes, oxygène et brome, dans la position 4(c). L'affinement par moindres carrés et matrice totale (Prewitt, 1966) des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope converge, en quatre cycles, vers un facteur R égal à 0,104. L'introduction des facteurs d'agitation thermique anisotrope et de l'extinction secondaire conduit à une valeur finale de $R = 0,057$ et un facteur R pondéré de 0,063, le facteur de pondération étant calculé à partir de la statistique de comptage (Stout & Andrews, 1975).

L'affinement conduit dans le groupe $Cmc2_1$ s'avère inopérant. La structure est décrite strictement de la même manière dans les groupes $C222_1$ [site 4(b)] ou $Cmcm$ [site 4(c)]. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope, ainsi que les facteurs B équivalents, donnés par la relation $B_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2)$ sont rassemblés dans le Tableau 1.*

Description de la structure

La structure consiste en un assemblage de feuillets de composition $(UO_{2/2}O_{3/3}Br_{2/2})$ se développant parallèlement au plan (010). Chaque feuillet est limité par deux plans de brome, la séquence suivant \mathbf{b} étant $\dots Br, (UO_2)_2, Br; Br, (UO_2)_2, Br \dots$.

Le polyèdre de coordination de l'uranium est une bipyramide pentagonale (Fig. 1). Deux atomes de brome et trois atomes d'oxygène O(1) forment la base pentagonale plane parallèle au plan bc . Les atomes d'oxygène O(2) constituent les sommets de la bipyramide. Ces sommets sont communs à deux pyramides et forment ainsi, avec les atomes d'uranium, des chaînes infinies de type I (O-U-O-U) qui se développent parallèlement à $[100]$. Dans chaque feuillet (Fig. 2) les pyramides s'organisent en deux couches

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32514: 2 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. Positions atomiques ($\times 10^5$), facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^5$) et B_{eq} . ($x = 0$ et $z = 0,25$; $\beta_{ij} = 0$, $i \neq j$) pour tous les atomes

	y	β_{11}	β_{22}	β_{33}	B_{eq}
U	-7818 (2)	579 (21)	42 (1)	587 (24)	0,481
Br	18534 (7)	3704 (76)	55 (2)	1854 (66)	1,527
O(1)	3554 (51)	2279 (446)	68 (19)	640 (382)	1,014
O(2)	41922 (61)	1002 (406)	163 (30)	2276 (554)	1,591

superposées, les bases pentagonales partageant les côtés $\text{Br}-\text{O}(1)$ et $\text{O}(1)-\text{O}(1)$ (Fig. 1). Il apparaît ainsi, dans les feuillets, des doubles chaînes infinies $\text{U}-\text{O}$ de type II, parallèles à $[001]$ (Fig. 3). Dans ces chaînes, chaque atome d'oxygène est lié à trois atomes d'uranium. Ceux-ci sont reliés entre eux par l'intermédiaire de ponts mixtes $\text{Br}/\text{O}(1)$ ou de ponts doubles $\text{O}(1)/\text{O}(1)$.

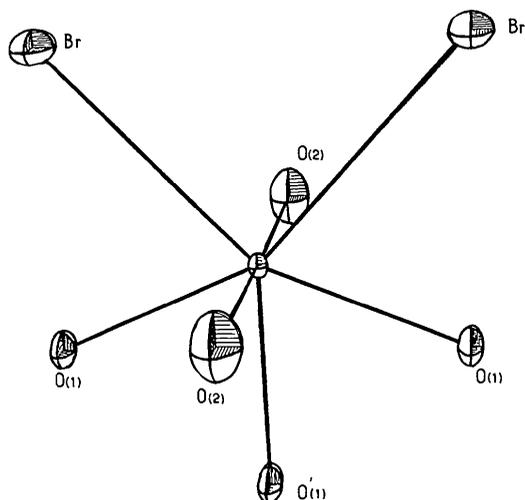


Fig. 1. Polyèdre de coordination de l'uranium.

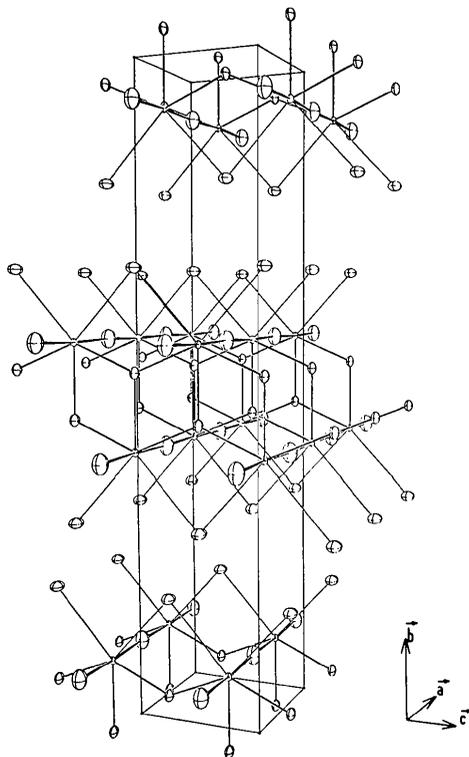


Fig. 2. Enchaînement des feuillets de UO_2Br .

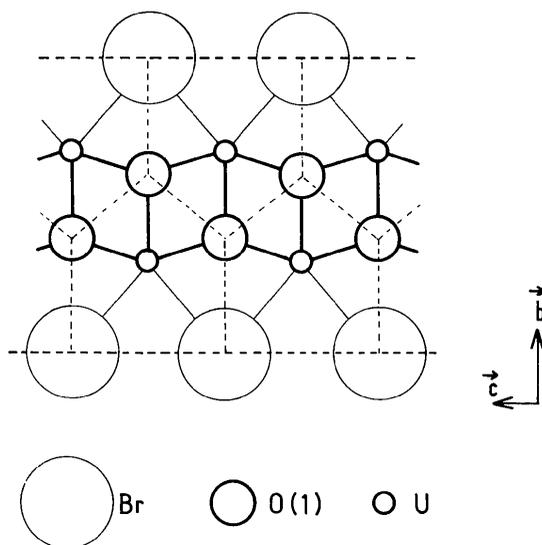


Fig. 3. Représentation de la double chaîne $\text{U}-\text{O}$.

Tableau 2. Distances (Å) et angles ($^\circ$) dans UO_2Br

$\text{U}-2\text{Br}$	2,939 (3)	$\text{O}(2)-\text{U}-\text{O}(2)$	176,8 (20)
$\text{U}-2\text{O}(2)$	2,054 (1)	$\text{O}(2)-\text{U}-\text{O}'(1)$	90,6 (4)
$\text{U}-2\text{O}(1)$	2,170 (10)	$\text{Br}-\text{U}-\text{Br}$	85,2 (2)
$\text{U}-\text{O}'(1)$	2,300 (30)	$\text{Br}-\text{U}-\text{O}(1)$	70,7 (2)
$\text{Br}-4\text{Br}$	3,870 (6)		

Les distances $\text{U}-\text{O}$ les plus courtes se trouvent dans les chaînes de type I et sont égales à 2,05 Å. Cette valeur est très voisine de celle (2,07 Å) existant dans les chaînes $-\text{U}-\text{O}-\text{U}-\text{O}-$ de l'oxyde $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ (Loopstra, 1964). Dans les doubles chaînes de type II, les distances $\text{U}-\text{O}$ sont égales à 2,17 et 2,30 Å, valeurs comparables aux distances $\text{Pa}-\text{O}$ existant dans PaOBr_3 (2,14 et 2,27 Å). Les distances $\text{U}-\text{Br}$ égales à 2,94 Å sont proches des distances moyennes $M-\text{Br}$ ($M = \text{U}, \text{Pa}$) dans les pentagones de UBr_4 (Taylor & Wilson, 1974) et PaOBr_3 (2,91 Å) (Tableau 2).

La distance entre deux plans de brome appartenant à des feuillets voisins est égale à 2,61 Å et correspond à une distance entre atomes de brome égale à 3,87 Å. Cette valeur est proche de la distance de van der Waals correspondante, 3,90 Å (Pauling, 1960).

Discussion

L'environnement de type bipyramide pentagonale se retrouve dans différents composés des actinides comme $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$, PaOBr_3 et PaCl_5 (Dodge, Smith, Johnson & Elson, 1967).

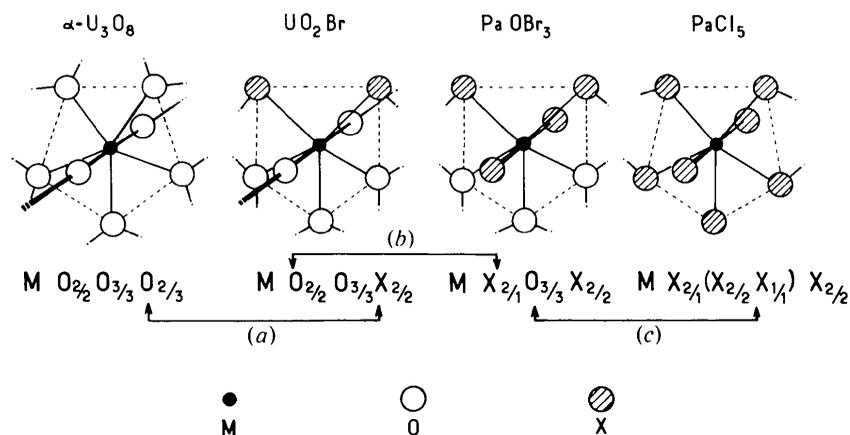


Fig. 4. Filiation structurale. (a) Rupture dans le plan de base; constitution de chaînes de type II. (b) Rupture des chaînes de type I; maintien des chaînes de type II. (c) Rupture des chaînes de type II; constitution d'une chaîne simple.

Dans tous ces composés, la base pentagonale des motifs ML_7 est sensiblement plane et les distances $M-L$ les plus courtes correspondent aux deux atomes L situés aux sommets de la bipyramide. Le mode d'enchaînement des motifs ML_7 , dans les oxyhalogénures UO_2Br et PaOBr_3 , est intermédiaire entre ceux rencontrés dans l'oxyde $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ d'une part, et dans l'halogénure PaCl_5 d'autre part (Fig. 4).

Dans l'oxyde $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$, le réseau tridimensionnel est constitué de chaînes infinies $-\text{U}-\text{O}-\text{U}-\text{O}-$ (type I) formées par la mise en commun des deux atomes d'oxygène situés aux sommets des bipyramides MO_7 et, perpendiculairement à ces chaînes, de plans infinis $\text{U}-\text{O}$. Dans ces plans, les pentagones d'oxygène mettent en commun quatre arêtes; chaque oxygène est lié à trois atomes d'uranium. Ainsi, la structure de $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ peut être formulée: $(\text{UO}_{2/2}\text{O}_{3/3})_r^3$.

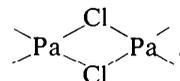
La structure de PaCl_5 présente un caractère monodimensionnel. En effet, les sommets des bipyramides sont constitués par des atomes de chlore terminaux; les motifs MCl_7 s'enchaînent en échangeant seulement deux côtés dans le plan du pentagone, et le cinquième atome de chlore est également terminal. Entre les files de bipyramides ainsi formées, ne s'exercent que des forces de van der Waals. La structure de PaCl_5 est alors décrite par: $(\text{PaCl}_{3/1}\text{Cl}_{4/2})_r^1$.

La substitution de deux atomes d'oxygène par deux atomes de brome dans la base pentagonale des motifs MO_7 de $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ conduit au motif MO_5Br_2 de UO_2Br . Ainsi, les chaînes simples infinies subsistent (chaînes de type I). Elles correspondent aux paramètres $c = 4,17 \text{ \AA}$ de $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$, et $a = 4,10 \text{ \AA}$ de UO_2Br . Dans le plan des pentagones, perpendiculairement à la direction de ces chaînes, les atomes de brome interrompent l'enchaînement tridimensionnel dans la direction $[010]$ et il apparaît alors selon c des doubles chaînes infinies de type II pour conduire à une structure en feuillets de composition: $(\text{UO}_{2/2}\text{O}_{3/3}\text{Br}_{2/2})_r^2$.

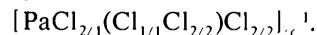
La cohésion cristalline dans l'empilement de ces feuillets selon $[010]$ n'est due qu'aux seules interactions de van der Waals, ce qui explique la plasticité des cristaux et leur clivage facile.

Le motif MO_3Br_4 de l'oxybromure PaOBr_3 résulte de la substitution des deux oxygènes situés aux sommets de la bipyramide de UO_2Br par deux atomes de brome terminaux. Les chaînes de type I disparaissent et ne subsistent que les doubles chaînes de type II identiques à celles de UO_2Br . Ainsi, les doubles couches de bipyramides formant les feuillets de UO_2Br sont remplacées par des files de doubles motifs MO_3Br_4 . Entre ces files qui ont pour formulation $(\text{PaBr}_{2/1}\text{O}_{3/3}\text{Br}_{2/2})_r^1$, ne s'exercent que des forces de van der Waals par l'intermédiaire des atomes de brome.

Enfin, le motif MCl_7 de PaCl_5 est obtenu par la substitution des trois derniers oxygènes situés dans le pentagone par deux chlores pontants et un chlore terminal. Les doubles chaînes infinies de type II sont ainsi remplacées par des chaînes simple infinies:



La structure a pour formulation:



La structure de UO_2Br est, à notre connaissance, la première réalisée à ce jour dans la série des composés MO_2X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). L'examen des spectres de poudre de NbO_2I , TaO_2I (Schafer & Zylka, 1965) et de PaO_2Br (Brown & Jones, 1966), ainsi que les déterminations cristallographiques préliminaires de NbO_2Br et TaO_2Br (Zylka, 1966), montrent que ces composés sont isotypes de UO_2Br .

Références

- BROWN, D. & JONES, P. J. (1966). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 262-264.

- BROWN, D., PETCHER, T. J. & SMITH, A. J. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1382–1385.
- COPPENS, P. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035–1042.
- DODGE, R. P., SMITH, G. S., JOHNSON, Q. & ELSON, R. E. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 85–89.
- GUÉGUIN, M. (1966). Thèse, Rennes.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- LE MAROUILLE, J. Y. (1972). Thèse, Rennes.
- LEVET, J. C. (1965). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **260**, 4775–4776.
- LOOPSTRA, B. O. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 651–654.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*.
- PRIGENT, J. (1953). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **236**, 710–712.
- ROOF, R. B. (1959). *Phys. Rev.* **113**, 820–825.
- SCHAFER, H. & ZYLKA, L. (1965). *Z. anorg. allgem. Chem.* **338**, 309–311.
- STOUT, G. H. & ANDREWS, L. C. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 245–249.
- TAYLOR, J. C. & WILSON, P. W. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2664–2667.
- ZYLKA, L. (1966). Dissertationen der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster in Referaten Heft 37, 20–21.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 2546–2549

The Crystal Structure of Sodium Uranyl Triformate Monohydrate, $\text{NaUO}_2(\text{HCOO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

BY BERNARD F. MENTZEN

Laboratoire de Cinétique et Génie Chimiques, INSA de Lyon, 20 boulevard Albert Einstein,
F-69621 Villeurbanne, France

(Received 7 January 1977; accepted 8 February 1977)

The crystal structure of sodium uranyl triformate monohydrate has been established by X-ray diffraction at room temperature. This compound crystallizes in space group $P2_1/c$, with $a = 6.317$ (2), $b = 24.438$ (3), $c = 6.735$ (3) Å, $\beta = 117.65$ (3)°, $Z = 4$. The structure has been determined by the heavy-atom method from 1244 Mo $K\alpha$ intensities measured on a four-circle diffractometer, and refined by full-matrix least-squares computations. The final weighted R was 0.081 (conventional $R = 0.062$). The U atom is surrounded by a pentagonal bipyramid of O atoms. There appear to be three kinds of bidentate formate groups. The O atoms of the water molecules form distorted squares with the Na atoms. These squares are interconnected by the nearest O atoms of the formate groups. The Na atom is hexacoordinated and with the water molecules forms infinite chains running parallel to the [100] axis. The overall structure appears to be of the $\cdots ABABA \cdots$ sandwich type: a layer of interconnected U polyhedra is stacked between Na– H_2O layers along [010].

Introduction

Claudel, Mentzen, Navarro & Sautereau (1976) reported the preparation and preliminary infrared and X-ray investigations of $\text{NaUO}_2(\text{HCOO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The interpretation of the infrared spectrum led to the following conclusions: (1) There are at least two different types of bridging bidentate formate groups in the solid. (2) The uranyl group is nearly linear with $\text{U}-\text{O} = 1.74$ (2) Å. (3) The water molecule, which is strongly polarized [$\nu_{as}(\text{OH}) = 3585$, $\nu_s(\text{OH}) = 3425$ cm^{-1}], is not coordinated to the U atom.

The crystal structure of $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ has recently been published (Mentzen, Puaux & Loiseleur, 1977) and it appears that the coordination polyhedron of the U atom is a pentagonal bipyramid (hepta-

coordination). As reported in the same paper, both $\text{NaUO}_2(\text{HCOO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ are sensitive to visible, ultraviolet and X radiation. The present investigation reveals some similarities in their structures.

Experimental results

Crystals of $\text{NaUO}_2(\text{HCOO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ are very fragile and any attempt to shape them into a sphere, or even into a cube, failed because they cleave too easily. A nearly cylindrical crystal, $0.1 \times 0.125 \times 0.125$ mm, was mounted on the four-circle, Enraf–Nonius CAD-4, automatic diffractometer of the Centre de Diffraction Automatique, Lyon. As the crystal was photo-