

EVANS, H. T. JR (1974). *Acta Cryst.* B30, 2095–2100.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie (1935). Part 53, Molybdän. Berlin: Verlag Chemie.

International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.

JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

PERLOFF, A. (1970). *Inorg. Chem.* 9, 2228–2239.

SAKURAI, T. (1967). *UNICS. The Universal Crystallographic Program System*. Tokyo: The Crystallographic Society of Japan.

Acta Cryst. (1980). B36, 664–666

Structure du Fluorure de Thallium(I) et d'Uranium(IV)

PAR D. AVIGNANT, I. MANSOURI, R. SABATIER ET J. C. COUSSEINS

Laboratoire de Chimie des Solides, Université de Clermont-Ferrand II, BP 45, 63170 Aubière, France

ET R. CHEVALIER

Laboratoire de Cristallographie et Physico-Chimie des Matériaux, Université de Clermont-Ferrand II, BP 45, 63170 Aubière, France

(Reçu le 7 mai 1979, accepté le 12 novembre 1979)

Abstract. TiUF_5 , $M_r = 518.39$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 8.222$ (2), $b = 13.821$ (4), $c = 8.317$ (5) Å, $\beta = 102.53$ (3)°, $D_m = 7.42$ (5), $D_c = 7.46$ Mg m⁻³, $Z = 8$. The structure was refined by full-matrix least-squares techniques using data measured on a Nonius CAD-4 automatic diffractometer to an R value of 0.055 for 1171 independent reflections. The structure consists of sheets perpendicular to the b axis in which each of the two crystallographically independent U ions is nine-coordinated by F atoms in a tricapped trigonal prism arrangement. Ti atoms bind the sheets together. The Ti ions have nine nearest-neighbour F ions.

Introduction. Dans le cadre d'une étude générale des systèmes $\text{TlF}-M'\text{F}_4$ ($M' = \text{Th}, \text{U}, \text{Zr}, \text{Hf}$), celle du système $\text{TlF}-\text{UF}_4$ (Avignant & Cousseins, 1971) effectuée par analyse thermique différentielle et radio-cristallographie nous avait permis de caractériser le composé TiUF_5 .

Parmi les nombreux composés de formule $MM'\text{F}_5$ ($M = \text{alcalin}, \text{NH}_4^+$; $M' = \text{Th}, \text{U}, \text{Zr}, \text{Hf}$), connus jusqu'à présent, seuls LiUF_5 (Brunton, 1966) et $\text{NH}_4\text{UF}_5\beta$ (Penneman, Ryan & Rosenzweig, 1974) ont fait l'objet d'une étude structurale complète. Cependant malgré l'analogie de taille entre Ti^+ et NH_4^+ il n'existe pas d'isotypie entre TiUF_5 et $\text{NH}_4\text{UF}_5\beta$. Par conséquent, nous avons synthétisé TiUF_5 sous forme de monocristaux afin d'en déterminer la structure.

Les monocristaux ont été préparés par la méthode des flux selon un processus décrit précédemment

(Avignant, Vêdrine & Cousseins, 1977). Les paramètres cristallins ont été affinés par moindres carrés à partir de 15 réflexions centrées sur diffractomètre Nonius CAD-4. La densité expérimentale a été déterminée par pycnométrie dans l'*o*-xylène.

Les intensités diffractées ont été mesurées sur diffractomètre automatique dans les conditions suivantes: dimensions du cristal: $0,028 \times 0,022 \times 0,304$ mm, anticathode de molybdène, monochromateur au graphite; balayage $\omega-2\theta$; angle de balayage: $(1,00 + 0,30 \text{ tg } \theta)^\circ$; ouverture du compteur: $(2,00 + 1,00 \text{ tg } \theta)$ mm.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs de température équivalents ou isotropes (Å²)

Les écarts types figurent entre parenthèses.					B_{eq} ou B_{iso}
Site	x	y	z		
Tl(1)	4(e) 2330 (3)	4791 (2)	2242 (3)		1,2
Tl(2)	4(e) 2778 (3)	176 (2)	2016 (3)		1,9
U(1)	4(e) 148 (2)	7456 (2)	921 (2)		0,4
U(2)	4(e) 4459 (2)	7545 (2)	4616 (2)		0,3
F(1)	4(e) 4659 (31)	1963 (21)	2665 (36)		0,9 (0,5)
F(2)	4(e) 812 (41)	2904 (25)	1804 (44)		2,2 (0,5)
F(3)	4(e) 2685 (36)	2632 (20)	4710 (38)		1,5 (0,4)
F(4)	4(e) 2250 (31)	6491 (17)	111 (34)		0,7 (0,4)
F(5)	4(e) 4848 (36)	6019 (23)	5127 (39)		1,4 (0,5)
F(6)	4(e) 1733 (36)	6845 (23)	3634 (40)		1,4 (0,5)
F(7)	4(e) 2840 (32)	-1907 (20)	1902 (35)		1,0 (0,5)
F(8)	4(e) 650 (36)	985 (23)	3903 (41)		1,3 (0,5)
F(9)	4(e) 4701 (40)	3949 (26)	763 (44)		2,0 (0,6)
F(10)	4(e) 159 (39)	3993 (26)	4299 (44)		1,9 (0,6)

Trois réflexions standards permettant de vérifier la stabilité et l'orientation du cristal ont été mesurées avec une périodicité d'une heure. 4128 réflexions indépendantes ont été mesurées pour des valeurs de θ comprises entre 1 et 35° dont 2841 réflexions sont non observables.

Le coefficient linéaire d'absorption à la longueur d'onde utilisée (Mo $K\alpha$) étant de $75,68 \text{ mm}^{-1}$, nous avons effectué une correction d'absorption à l'aide du programme *AGNOST* par la méthode analytique.

La structure a été résolue à partir de la fonction de Patterson, par la méthode de l'atome lourd. L'étude des sections de la fonction de Patterson a permis de déterminer les positions approximatives des atomes de thallium et d'uranium situés en position générale 4(e) du groupe d'espace $P2_1/c$. La réponse négative du test d'optique non linéaire effectué sur un échantillon pulvérulent confirme la centrosymétrie.* Un premier calcul de facteurs de structure effectué à partir de cette hypothèse conduit à une valeur du facteur R de 0,228 pour 860 réflexions telles que $F > 3\sigma(F)$.

Un premier affinement des coordonnées des atomes de thallium et d'uranium puis de leurs facteurs d'agitation thermique isotrope conduit à un facteur R de 0,114.

Un calcul de la fonction de densité électronique permet alors de positionner les dix atomes de fluor indépendants, atomes situés également en position générale 4(e). Deux cycles d'affinement des coordonnées atomiques de l'ensemble des atomes puis de leur facteur d'agitation thermique isotrope aboutissent à $R = 0,081$ pour 1085 réflexions considérées. Un nouvel affinement comportant deux cycles sur les coordonnées atomiques et un cycle sur les facteurs d'agitation thermique isotropes conduit à $R = 0,064$.

Enfin un nouveau cycle d'affinement des coordonnées atomiques suivi d'un cycle d'affinement des facteurs d'agitation thermique anisotrope des cations et isotropes des fluor portant sur 1171 réflexions a abouti à la valeur finale $R = 0,055$.†

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique équivalents ou isotropes des atomes indépendants sont donnés dans le Tableau 1.

Discussion. Les distances interatomiques et les écarts types notés entre parenthèses sont rassemblés dans le Tableau 2.

* Nous tenons à remercier M le Professeur L. Cot du Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée et Chimie des Matériaux de l'Université de Montpellier qui a bien voulu effectuer le test d'optique sur un échantillon de TIUF_5 .

† Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34900: 9 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) pour TIUF_5 avec les écarts types entre parenthèses

Tl(1)—F(9)	2,78 (4)	Tl(2)—F(8)	2,82 (3)
Tl(1)—F(2)	2,88 (3)	Tl(2)—F(7)	2,88 (3)
Tl(1)—F(4)	2,94 (3)	Tl(2)—F(1)	2,90 (3)
Tl(1)—F(8 ^{II})	2,94 (3)	Tl(2)—F(10 ^{III}) ^{III}	2,92 (3)
Tl(1)—F(10)	2,94 (4)	Tl(2)—F(9 ^{VI}) ^{VI}	2,99 (3)
Tl(1)—F(8 ^{III}) ^{IV}	3,02 (3)	Tl(2)—F(10 ^{III}) ^{IV}	2,99 (3)
Tl(1)—F(5 ^I) ^V	3,04 (3)	Tl(2)—F(5 ^{III}) ^{IV}	3,04 (3)
Tl(1)—F(6)	3,14 (3)	Tl(2)—F(5 ^{II}) ^{VI}	3,14 (3)
Tl(1)—F(5)	3,28 (3)	Tl(2)—F(9 ^{III})	3,40 (3)
U(1)—F(10 ^{II})	2,14 (4)	U(2)—F(9 ^{III}) ^I	2,11 (4)
U(1)—F(8 ^{II})	2,15 (3)	U(2)—F(5)	2,16 (3)
U(1)—F(3 ^{II})	2,29 (3)	U(2)—F(3 ^{IV}) ^V	2,31 (3)
U(1)—F(2 ^{II}) ^{II}	2,29 (4)	U(2)—F(1 ^{II}) ^I	2,32 (3)
U(1)—F(2 ^{II})	2,29 (4)	U(2)—F(1 ^I) ^V	2,32 (3)
U(1)—F(7 ^{II}) ^{II}	2,36 (3)	U(2)—F(4 ^{III}) ^{II}	2,36 (3)
U(1)—F(4)	2,39 (3)	U(2)—F(6)	2,42 (3)
U(1)—F(6)	2,50 (3)	U(2)—F(7 ^{II}) ^{II}	2,48 (3)
U(1)—F(6 ^{III}) ^{VIII}	2,71 (3)	U(2)—F(7 ^{III})	2,69 (3)
F(1)—F(7 ^{II}) ^I	2,54 (4)	F(2)—F(4 ^I) ^{II}	2,80 (4)
F(1)—F(3 ^{III}) ^{IV}	2,69 (4)	F(2)—F(8 ^{III}) ^{IV}	2,84 (5)
F(1)—F(3)	2,75 (5)	F(3)—F(5 ^I) ^V	2,74 (4)
F(1)—F(5 ^{II}) ^{VI}	2,77 (5)	F(3)—F(9 ^{III})	2,77 (4)
F(1)—F(9 ^{III})	2,86 (5)	F(3)—F(10)	2,77 (4)
F(1)—F(4 ^{II}) ^{VI}	2,88 (3)	F(3)—F(8)	2,82 (4)
F(2)—F(6 ^{II}) ^{III}	2,51 (5)	F(4)—F(6 ^{III}) ^{VIII}	2,60 (4)
F(2)—F(3)	2,60 (4)	F(4)—F(7 ^{II}) ^{II}	2,65 (4)
F(2)—F(3 ^{III}) ^{IV}	2,67 (5)	F(4)—F(8 ^{II})	2,77 (4)
F(2)—F(10)	2,71 (5)	F(6)—F(7 ^{III})	2,67 (4)
F(4)—F(9 ^I) ^{VII}	2,82 (5)	F(6)—F(10 ^I) ^{IX}	2,81 (5)
F(4)—F(7 ^{III}) ^{IV}	2,87 (4)	F(6)—F(8 ^{II})	2,81 (4)
F(5)—F(7 ^{III})	2,73 (5)	F(7)—F(9 ^{III}) ^{VI}	2,75 (4)
F(5)—F(6)	2,83 (4)	F(7)—F(10 ^{II}) ^{II}	2,75 (4)
F(5)—F(5 ^I) ^V	2,84 (6)		
F(6)—F(7 ^{II}) ^{II}	2,54 (4)		

Code de symétrie

(i) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(I) $+a$	(IV) $-c$	(VII) $a+b$
(ii) $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$	(II) $+b$	(V) $a+b+c$	(VIII) $b-c$
(iii) $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$	(III) $-b$	(VI) $a-b$	(IX) $b+c$

Les deux ions U^{4+} de l'unité asymétrique sont entourés de neuf ions fluor chacun. Les polyèdres UF_9 , ainsi formés sont des prismes triangulaires tricapés.

Les atomes $\text{F}(10^{\text{II}})$, $\text{F}(6)$, $\text{F}(2^{\text{I}})$ d'une part et $\text{F}(5)$, $\text{F}(1^{\text{I}})$ et $\text{F}(7)$ d'autre part sont respectivement les atomes de fluor équatoriaux des polyèdres de type $\text{U}(1)$ et $\text{U}(2)$.

Les angles $\text{F}-\text{U}-\text{F}$ formés autour de chacun des deux atomes d'uranium indépendants par les atomes de fluor équatoriaux sont rassemblés dans le Tableau 3(a). La somme de ces angles autour de chacun des atomes d'uranium, $358,6^\circ$ pour $\text{U}(1)$ et $357,8^\circ$ pour $\text{U}(2)$, montre que, pour chacun des polyèdres de coordination, l'uranium est quasiment situé dans le plan des trois atomes de fluor équatoriaux. Les distances $\text{U}-\text{F}$ correspondant à ces polyèdres sont mentionnées dans le Tableau 2.

La Fig. 1 représente une projection de la structure sur le plan (010). Chaque polyèdre de type $\text{U}(1)$

Tableau 3. Angles interatomiques ($^{\circ}$) pour TiUF_5 , avec les écarts types entre parenthèses

Le code de symétrie utilisé est identique à celui du Tableau 2.

(a) Les angles F-U-F		(b) Les angles U-F-U	
F(6)-U(1)-F(10) ^{II}	116,2 (1,1)	U(2) ^{VI} -F(3)-U(1) ^{III}	167,8 (1,4)
F(10) ^{II} -U(1)-F(2) ^{II}	97,0 (1,3)	U(1)-F(6)-U(2)	115,8 (1,3)
F(2) ^{II} -U(1)-F(6)	145,4 (1,1)	U(1) ^{III} -F(7)-U(2) ^{III}	118,7 (1,2)
F(5)-U(2)-F(1) ^V	95,3 (1,1)	U(1) ^{III} -F(2)-U(1) ^{III}	130,8 (1,5)
F(1) ^V -U(2)-F(7) ^{II}	142,2 (1,0)	U(1)-F(6)-U(1) ^{III}	106,1 (1,1)
F(7) ^{II} -U(2)-F(5)	120,3 (1,0)	U(2) ^{VI} -F(1)-U(2) ^{VI}	127,5 (1,2)
		U(2) ^{III} -F(7)-U(2) ^{III}	107,0 (0,9)
		U(2) ^{III} -F(7)-U(1) ^{III}	101,8 (1,0)
		U(2) ^{III} -F(4)-U(1)	111,4 (0,9)
		U(2)-F(6)-U(1) ^{III}	99,9 (1,1)

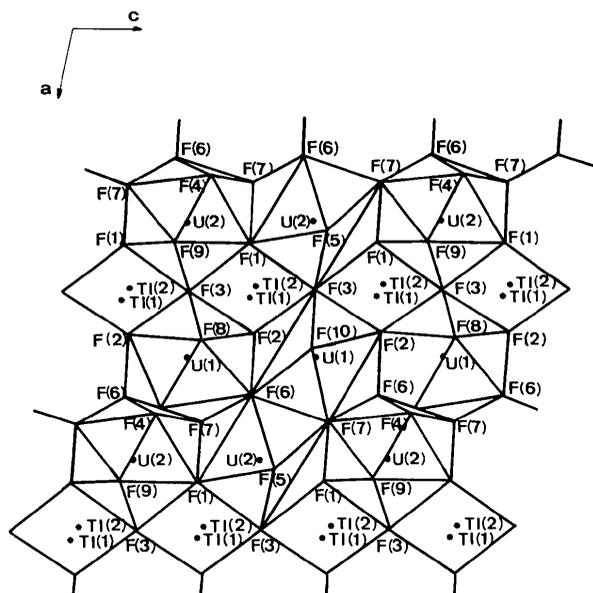


Fig. 1. Projection partielle de la structure sur le plan (010) correspondant à la couche relative aux atomes d'uranium proches de la cote $y = \frac{1}{4}$.

partage respectivement une face impliquant les atomes de fluor F(7), F(4) et F(6), une arête F(6)-F(7) et un sommet F(3) avec trois polyèdres de type U(2) d'une part et d'autre part deux arêtes F(2)-F(6) avec deux autres polyèdres de type U(1) pour former une couche

de polyèdres UF_9 . Ces couches se développent perpendiculairement à la direction cristallographique [010] et sont liées entre elles par l'intermédiaire des polyèdres de coordination des atomes de thallium, lesquels sont en coordination neuf. A l'intérieur de ces couches les polyèdres de type U(1) ne partagent que des arêtes F(2)-F(6) entre eux; de même les polyèdres de type U(2) sont liés entre eux par des arêtes F(1)-F(7). Ces arêtes communes F(2)-F(6) = 2,51 (5) Å et F(1)-F(7) = 2,54 (4) Å correspondent aux plus petites distances F-F observées. Dans chacun des polyèdres de coordination de l'uranium U(1) et U(2) apparaissent également deux distances U-F très courtes, respectivement U(1)-F(10), U(1)-F(8) et U(2)-F(9), U(2)-F(5). Ces distances U-F correspondent à des atomes de fluor non partagés qui se situent de part et d'autre de la couche de polyèdres UF_9 .

Le Tableau 3(b) rassemble les valeurs des angles U-F-U concernant deux polyèdres adjacents mettant des éléments - sommets, arêtes ou faces - en commun.

Ainsi l'angle $\text{U}(2)^{\text{VI}}-\text{F}(3)-\text{U}(1)^{\text{III}} = 167,8^{\circ}$ correspond à deux polyèdres partageant un sommet. Cet angle est sensiblement plus grand que l'angle homologue observé dans la structure $\text{NH}_4\text{UF}_5\beta$ valant $155,4^{\circ}$. Dans cette structure, par contre, la valeur des angles U-F-U correspondant à la mise en commun d'arêtes entre les polyèdres UF_9 était pratiquement constante et voisine de 114° . Dans TiUF_5 , les valeurs des angles correspondant à des arêtes communes s'échelonnent entre $106,1$ et $130,8^{\circ}$.

Enfin les angles U-F-U relatifs à des polyèdres partageant une face ont des valeurs légèrement plus faibles que se situent entre $99,9$ et $111,4^{\circ}$.

Références

- AVIGNANT, D. & COUSSEINS, J. C. (1971). *C. R. Acad. Sci.* **272**, 2151-2153.
 AVIGNANT, D., VÉDRINE, A. & COUSSEINS, J. C. (1977). *C. R. Acad. Sci.* **284**, 651-654.
 BRUNTON, G. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 814-817.
 PENNEMAN, R. A., RYAN, R. R. & ROSENZWEIG, A. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1966-1970.