

- JEITSCHKO, W. & SLEIGHT, A. W. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3174–3178.
- KWESTROO, W. & VROMANS, P. H. G. M. (1967). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 2187–2190.
- L'HELGOUALCH, H., FONTENEAU, G. & PANNETIER, J. (1975). Unpublished computer program.
- MOORE, W. & PAULING, L. (1941). *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1392–1394.
- RIETVELD, H. M. (1969). *J. Appl. Cryst.* **2**, 65–71.
- SEREBRYANAYA, N. R., KABALKINA, S. S. & VERESHCHAGIN, L. F. (1970). *Sov. Phys. Dokl.* **14**, 672–674.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- SWANSON, H. E., FUYAT, R. K. & UGRINIC, G. M. (1955). *Natl Bur. Stand. US Circ.* 539, Vol. IV.
- WOLFERS, P. (1970). Unpublished computer programs.

*Acta Cryst.* (1980). **B36**, 2765–2766

## Fluorure d'Ammonium et d'Uranium(IV): $\text{NH}_4\text{U}_3\text{F}_{13}$

PAR HICHAM ABAZLI, ALAIN COUSSON, ALAIN TABUTEAU ET MONIQUE PAGÈS

Laboratoire Curie, associé au CNRS, 11 rue P. et M. Curie, 75231 Paris CEDEX 05, France

ET MADELEINE GASPERIN

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 10 mars 1980, accepté le 1 août 1980)

**Abstract.**  $\text{NH}_4\text{U}_3\text{F}_{13}$ , orthorhombic,  $Pm2_1b$ ,  $a = 8.045$  (2),  $b = 8.468$  (2),  $c = 7.375$  (2) Å,  $Z = 2$ ,  $d_x = 6.47$  Mg  $\text{m}^{-3}$ . Intensities were measured diffractometrically with Mo  $K\bar{\alpha}$  radiation [ $\mu(\text{Mo } K\bar{\alpha}) = 48.0$   $\text{mm}^{-1}$ ]. The structure was refined to  $R = 0.044$ ,  $R_w = 0.058$  for 2272 independent reflexions. This compound is isostructural with  $\text{RbTh}_3\text{F}_{13}$ .

**Introduction.** L'étude récente du système  $\text{NH}_4\text{F}$ – $\text{NpF}_4$  (Abazli, Jové & Pagès, 1979) a permis de mettre en évidence quatre phases nouvelles, dont deux sont encore de structure inconnue. Or, la connaissance des données structurales est nécessaire pour interpréter les mesures de résonance Mössbauer de  $^{237}\text{Np}$  de ces composés (H. Abazli, thèse d'Etat en cours). Une méthode de cristallogénèse, la méthode des flux de chlorures, nous a permis d'obtenir sous forme monocristalline les fluorures doubles d'ammonium et d'uranium et en particulier la phase la plus stable:  $\text{NH}_4\text{U}_3\text{F}_{13}$ , isotype de  $\text{NH}_4\text{Np}_3\text{F}_{13}$ . A une composition voisine de l'eutectique, le mélange  $\text{NH}_4\text{Cl}$ – $\text{ZnCl}_2$  présente un point de fusion relativement bas ( $\theta_F \simeq 453$  K). Les fluorures d'ammonium et d'uranium ont donc été mélangés aux chlorures d'ammonium et de zinc dans les proportions suivantes:  $\text{NH}_4\text{F} + \text{UF}_4 + 2(\text{NH}_4\text{Cl} + \text{ZnCl}_2)$ . Les divers constituants, placés dans un creuset de platine, ont été soumis à un dégazage prolongé sous vide secondaire, puis chauffés à 873 K sous atmosphère d'argon. Après refroidissement lent (5 K  $\text{h}^{-1}$ ), on obtient de nombreux mono-

cristaux de couleur vert clair ayant la forme de plaquettes rectangulaires. Les différents essais de cristallogénèse ont été effectués sur des quantités relativement faibles de tétrafluorure d'uranium (80 mg); les résultats positifs obtenus permettent d'envisager la préparation de monocristaux des fluorures de neptunium correspondant.

L'étude d'un monocristal de dimensions 0,072 × 0,092 × 0,024 mm a été conduite à partir des données recueillies sur un diffractomètre Enraf–Nonius CAD-4 muni d'un monochromateur en graphite. La maille et le groupe d'espace, déterminés précédemment à l'aide d'une caméra de précession et d'une chambre de Weissenberg, ont été confirmés. Les paramètres ont été affinés par moindres carrés dans le système orthorhombique. (Groupe de Laue  $mmm$ ; règles d'extinction:  $hk0$ ,  $k = 2n$ ; groupes d'espaces possibles  $Pmmb$ ,  $Pm2_1b$  ou  $P2mb$ .) Les mesures d'intensité ont été faites avec la radiation Mo  $K\bar{\alpha}$  [balayage  $\omega = 2\theta$ , angle de balayage (1,2 + 0,35 tg  $\theta$ )°, vitesse variable]. Les indices maximaux sont 14 pour  $h$ , 15 pour  $k$  et 13 pour  $l$ . Trois raies de référence étaient remesurées toutes les heures. 3281 réflexions furent enregistrées dans ces conditions et corrigées des facteurs de Lorentz–polarisation. Des corrections d'absorption ont été effectuées en utilisant la méthode analytique de de Meulenaer & Tompa (1965), à l'aide du programme *AGNOST* (Ahmed, 1974).

L'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle a permis de localiser les atomes

Tableau 1. *Coordonnées atomiques* ( $\times 10^4$ ) *et B* équivalents

	x	y	z	$B_{\text{eq}}$ ( $\text{Å}^2$ )
U(1)	0	0	1092 (1)	0,1 (0)
U(2)	2523 (1)	8377 (1)	6034 (1)	0,2 (0)
F(1)	$\frac{1}{2}$	8394 (22)	4365 (19)	0,7 (4)
F(2)	3092 (15)	5924 (13)	4520 (16)	0,9 (3)
F(3)	2563 (13)	1422 (13)	1738 (13)	0,6 (3)
F(4)	2006 (14)	4497 (14)	1106 (16)	1,1 (4)
F(5)	1712 (14)	8642 (13)	3101 (15)	0,9 (3)
F(6)	$\frac{1}{2}$	3605 (18)	2271 (22)	0,7 (5)
F(7)	0	7309 (19)	212 (36)	2,4 (8)
F(8)	0	1720 (21)	3658 (17)	0,5 (4)
F(9)	0	4592 (20)	4100 (26)	1,2 (6)
NH4	$\frac{1}{2}$	7050 (32)	1104 (43)	3,8 (9)

d'uranium dans le groupe d'espace  $Pm2_1b$  et de prévoir la position des atomes d'ammonium et de fluor. Il a ainsi été vérifié que ce composé est isotype de  $\text{RbTh}_3\text{F}_{13}$ , comme le montrent les résultats obtenus après permutation des axes  $a$  et  $b$  (Brunton, 1971). Une série d'affinements a été effectuée (programme *AFFINE*: modification du Busing, Martin & Levy, 1962). Après élimination des réflexions nulles ainsi que des deux plus fortes (400 et 232) affectées par l'extinction, on obtient  $R = 0,044$  et  $R_w = 0,058$  pour les 2272 réflexions restantes.\* Les facteurs de diffusion atomique sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). La dispersion anormale des atomes lourds a été introduite dans le calcul des facteurs de structure, pour l'ion ammonium, il n'a pas été tenu compte des atomes d'hydrogène.

**Discussion.** Les paramètres atomiques sont consignés dans le Tableau 1 et les distances anion-cation dans le

\* 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 35533: 13 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. *Principales distances anion-cation* ( $\text{Å}$ )

L'écart type moyen sur les distances est de 0,02  $\text{Å}$ .

U(1)-F(7)	2,18	U(2)-F(2)	2,24	$\text{NH}_4$ -F(1)	2,66
(2 $\times$ ) U(1)-F(5)	2,33	U(2)-F(5)	2,27	(2 $\times$ ) $\text{NH}_4$ -F(6)	2,82
(2 $\times$ ) U(1)-F(4)	2,33	U(2)-F(9)	2,28	$\text{NH}_4$ -F(3)	2,92
U(1)-F(7)	2,37	U(2)-F(3)	2,33	$\text{NH}_4$ -F(6)	3,04
U(1)-F(8)	2,39	U(2)-F(1)	2,34	(2 $\times$ ) $\text{NH}_4$ -F(2)	3,10
(2 $\times$ ) U(1)-F(3)	2,43	U(2)-F(4)	2,35	(2 $\times$ ) $\text{NH}_4$ -F(4)	3,23
		U(2)-F(6)	2,36	(2 $\times$ ) $\text{NH}_4$ -F(5)	3,31
		U(2)-F(2)	2,40		
		U(2)-F(8)	2,48		

Tableau 2. Il n'y a pas de différence significative entre les structures des composés  $\text{RbTh}_3\text{F}_{13}$  et  $\text{NH}_4\text{U}_3\text{F}_{13}$ . L'ion ammonium est entouré de onze atomes de fluor à des distances comprises entre 2,66 et 3,21  $\text{Å}$ . Les atomes d'uranium sont au centre de prismes trigonaux dont les trois faces rectangulaires sont pyramidées par un atome de fluor. Les distances uranium-fluor sont comprises entre 2,18 et 2,43  $\text{Å}$  d'une part, et entre 2,24 et 2,48  $\text{Å}$  d'autre part. L'écart type sur les distances est en moyenne de 0,02  $\text{Å}$ .

Les composés  $M^1A_3F_{13}$  (pour  $M^1 = \text{NH}_4, \text{Rb}$  et  $A = \text{Th}, \text{U}, \text{Np}$ ) présentent des spectres de poudre identiques. L'étude de  $\text{NH}_4\text{U}_3\text{F}_{13}$ , isotype de  $\text{RbTh}_3\text{F}_{13}$ , confirme l'analogie de comportement entre ammonium et rubidium d'une part et thorium, uranium et neptunium d'autre part.

#### Références

- ABAZLI, H., JOVÉ, J. & PAGÈS, M. (1979). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **288**, 157-159.
- AHMED, F. R. (1974). *Crystallographic Computing Methods*. Copenhagen: Munksgaard.
- BRUNTON, G. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1823-1826.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014-1018.