

SHORT STRUCTURAL PAPERS

Papers intended for publication under this heading must be in the format prescribed in Notes for Authors, Acta Cryst. (1978), A34, 143–157.

Acta Cryst. (1982), B38, 2668–2670

Structure de $\text{NaFeNp}_3\text{F}_{15}$

PAR ALAIN COUSSON, HICHAM ABAZLI ET MONIQUE PAGÈS

Institut Curie, Laboratoire Curie, associé au CNRS, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris CEDEX, 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 5 février 1982, accepté le 4 mai 1982)

Abstract. Iron(II) trineptunium(IV) sodium fluoride, space group $P\bar{3}c1$, $a = 9.802$, $c = 13.004$ Å. The structure was solved by Patterson and difference syntheses, and refined by least-squares methods; final $R = 0.042$ for 2032 reflexions. The heavy atom occupies a single crystallographic site and its coordination is equal to nine. The other cations are located along the ternary axes. The Na atom has twelve coordination. Its polyhedron is formed of two octahedra. The $3d$ transition element is at the centre of an octahedron and there is some disorder since one site $[4(d)]$ is occupied by two Na and two Fe atoms. An irregular octahedron of F atoms forms the polyhedron of these cations. $\text{NaZnTh}_3\text{F}_{15}$ has been synthesized and is isostructural with $\text{NaFeNp}_3\text{F}_{15}$.

Introduction. L'étude des systèmes ternaires $\text{NaF}-\text{MF}_2-\text{AF}_4$ a permis de mettre en évidence une nouvelle famille de composés fluorés de formule $\text{NaMA}_3\text{F}_{15}$ ($M^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, et } A^{\text{IV}} = \text{Th, U, Np}$). Pour les composés de neptunium et lorsque $M^{\text{II}} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$, une transition magnétique apparaît à une température voisine de 7K. Cette transition a été observée par spectroscopie Mössbauer (^{237}Np) et mesure de la variation de susceptibilité magnétique avec la température. La connaissance de la structure cristalline est indispensable pour l'interprétation des phénomènes magnétiques en particulier des interactions d'échange $5f-3d$. Par la méthode des flux nous avons préparé tout d'abord des monocristaux de $\text{NaZnTh}_3\text{F}_{15}$ puis par synthèse hydrothermale des monocristaux de $\text{NaFeNp}_3\text{F}_{15}$ sur lesquels la spectroscopie Mössbauer (^{57}Fe et ^{237}Np) a permis de confirmer les états de valence du fer et du neptunium.

Les deux structures se sont révélées parfaitement identiques et nous décrivons seulement celle du neptunium.

Partie expérimentale. Le mélange de fluorures ($\text{NaF} + \text{FeF}_2 + 3\text{NpF}_4$) est introduit dans un tube d'or avec quelques gouttes d'acide fluorhydrique (HF 40%). Le tube d'or est ensuite scellé et placé dans un autoclave. La pression d'environ 0,22 GPa et la température de 900 K sont maintenues pendant une semaine, un refroidissement lent (5 K h^{-1}) est alors programmé. Toutes les manipulations sont effectuées en enceintes étanches sous dépression car le neptunium 237 est un émetteur α de longue période ($2,2 \times 10^6$ ans). Les monocristaux de couleur marron clair ont la forme de prismes hexagonaux réguliers. Le monocristal utilisé pour la mesure des intensités diffractées est assimilable à une sphère ($R \approx 45 \mu\text{m}$)

L'étude a été conduite à partir des données recueillies sur un diffractomètre à quatre cercles Nonius–CAD-4. 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 hexagonal. (Absences systématiques: $h\bar{h}0l$, $l = 2n$; groupe de Laue $\bar{3}m$, groupes d'espaces possibles $P\bar{3}c1$ ou $P3c1$.)

Les mesures d'intensité ont été faites avec la radiation $\text{Mo K}\alpha$ [$\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, balayage $\omega-2\theta$, angle de balayage $(0,80 + 0,35 \text{ tg}\theta)^\circ$, vitesse variable]. Les indices maximaux sont 16 pour h , 16 pour k et 25 pour l . Trois raies de référence ont été remesurées toutes les heures et l'orientation contrôlée après chaque mesure de cent réflexions. 2359 réflexions furent enregistrées dans

ces conditions et corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation. Des calculs de correction d'absorption sphérique ont été effectués ($\mu R \simeq 1$) (de Meulenaer & Tompa, 1965).

Discussion. L'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle nous a permis de localiser les atomes de neptunium. Une première série d'affinements par moindres carrés a été alors effectuée: elle a permis de corriger successivement en trois cycles, le facteur d'échelle, les coordonnées puis les facteurs d'agitation thermique isotrope de ces atomes. L'évolution des calculs a été suivie par les variations des deux indices résiduels: $R = \frac{\sum(|F_o| - k|F_c|)}{\sum|F_o|}$ et $R_p = \left[\frac{\sum p(|F_o| - k|F_c|)^2}{\sum p|F_o|^2} \right]^{1/2}$ où F_o et F_c sont respectivement les facteurs de structure observés et calculés et p un poids statistique attribué à chaque F_o . Une série différence de Fourier effectuée à partir de ces données a permis de situer tous les autres atomes.

Tout d'abord, on a introduit cinq atomes de fluor indépendants en position générale ainsi qu'un atome de fer dans le site 2(a) et un atome de sodium en 2(b). On remarque alors sur les séries de Fourier qu'un atome occupe le site 4(d). La densité électronique de cet atome correspond à une valeur moyenne de celles du sodium et du fer. Afin d'affiner les paramètres de cet atome (coordonnée z et agitation thermique) on a introduit une table de diffusion moyenne: $f_{\text{NaFe}} = \frac{1}{2}(f_{\text{Na}} + f_{\text{Fe}})$.

On observe, en fait, une distribution statistique d'atomes de sodium et de fer sur le site 4(d). Les atomes se répartissent ainsi dans la maille: 2 Na en 2(a), 2 Fe^{II} en 2(b), 2 Na et 2 Fe^{II} en 4(d), 12 Np^{IV} en 12(g) et 60 F en 5 × 12(g).

La structure a été affinée par moindres carrés à l'aide du programme *AFFINE*; modification du programme de Busing, Martin & Levy (1962). Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). La dispersion anormale des atomes lourds a été prise en compte. Finalement on a obtenu $R = 0,042$ et $R_p = 0,049$ pour 2032 réflexions.*

Les paramètres atomiques avec B_{eq} pour chaque atome sont indiqués dans le Tableau 1 et les distances interatomiques dans le Tableau 2. La Fig. 1 est une projection de la structure dans le plan $(x,y,0)$. Les polyèdres entourant l'atome de fer, l'atome de sodium et l'atome 'moyen' sodium-fer (noté NaFe) sont représentés le long des axes ternaires. Il y a douze atomes de neptunium par maille. Le polyèdre du neptunium est proche du prisme trigonal tri-cappé. Les

polyèdres de l'atome lourd forment des anneaux autour des axes ternaires. Ces anneaux créent des octaèdres qui contiennent les autres cations. Les polyèdres de neptunium partagent deux arêtes [$2 \times F(2)$ et $2 \times F(5)$] et ont deux sommets communs [$F(3)$ et $F(1)$]. Les atomes de fluor $F(4)$ sont liés à un seul neptunium et forment la charpente octaédrique autour des atomes de

Tableau 1. Paramètres de positions atomiques ($\times 10^5$ pour Np, $\times 10^4$ pour les autres)

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
Np	39964 (4)	7624 (3)	10161 (3)	0,85 (5)
F(1)	1194 (6)	3120 (7)	192 (4)	1,3 (1)
F(2)	4143 (6)	5330 (7)	524 (3)	1,3 (1)
F(3)	6593 (6)	1691 (8)	1366 (5)	1,6 (1)
F(4)	1931 (7)	853 (8)	1591 (4)	1,6 (1)
F(5)	1313 (7)	4425 (8)	2169 (4)	1,7 (1)
Fe	0	0	2500	1,04 (4)
Na	0	0	0	2,6 (4)
NaFe	3300	6670	1534 (2)	1,95 (5)

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å)

F(1)-F(4)	2,572 (8)	Np-F(4)	2,201 (8)
F(1)-F(2)	2,641 (6)	Np-F(1)	2,248 (7)
F(1)-F(3)	2,675 (9)	Np-F(3)	2,279 (6)
F(1)-F(4)	2,706 (9)	Np-F(3)	2,301 (5)
2 × F(1)-F(1)	2,719 (7)	Np-F(2)	2,313 (4)
F(1)-F(2)	2,720 (9)	Np-F(5)	2,318 (6)
F(1)-F(5)	2,847 (8)	Np-F(1)	2,343 (5)
F(2)-F(2)	2,49 (1)	Np-F(2)	2,398 (6)
F(2)-F(5)	2,595 (8)	Np-F(5)	2,411 (5)
F(2)-F(3)	2,685 (8)	<Np-F>	2,312
F(2)-F(3)	2,72 (1)	6 × Fe-F(4)	2,025 (6)
F(3)-F(5)	2,631 (8)		
2 × F(3)-F(3)	2,73 (1)	6 × Na-F(4)	2,642 (6)
F(3)-F(5)	2,74 (1)	6 × Na-F(1)	2,685 (6)
F(3)-F(4)	2,866 (9)		
F(4)-F(5)	2,77 (1)	NaFe-F(5)	2,234 (5)
F(4)-F(4)	2,77 (1)	NaFe-F(2)	2,36 (7)
2 × F(4)-F(4)	2,85 (1)	NaFe-F(5)	2,234 (5)
F(4)-F(5)	2,98 (1)	NaFe-F(2)	2,263 (7)
F(4)-F(4)	2,99 (1)	NaFe-F(2)	2,284 (7)
F(5)-F(5)	2,39 (1)	NaFe-F(5)	2,286 (5)
		<NaFe-F>	2,258

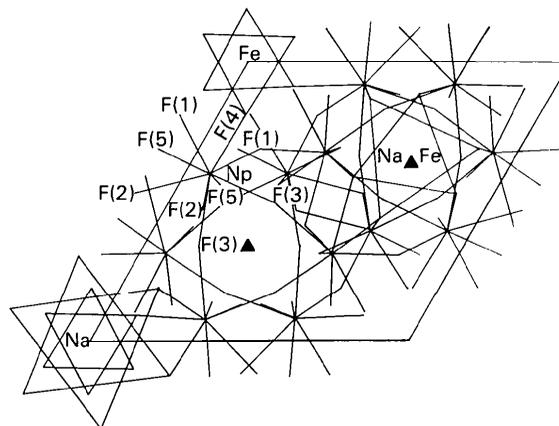


Fig. 1. Projection de la structure dans le plan $(x,y,0)$.

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36882: 12 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.

fer et de sodium. Un second octaèdre d'atomes de fluor [F(1)] vient se placer autour de l'atome de sodium dont la coordinence est douze. Le long de cet axe ternaire on observe donc une chaîne infinie d'atomes de sodium et de fer placés alternativement.

Les autres cations (notés Na, Fe), distribués statistiquement dans le site 4(*d*), sont en coordinence 6. Les atomes de fluor [F(2) et F(5)] qui constituent les arêtes communes à deux polyèdres de neptunium sont aussi sommets de l'octaèdre irrégulier qui entoure l'atome NaFe. Un examen des distances entre ce cation et les atomes de fluor [F(2) et F(5)] montre que la distance moyenne cation-fluor est grande par rapport à une distance Fe^{II}-F en octaèdre et courte pour une distance Na-F dans les mêmes conditions. Ceci semble néanmoins correct si on considère qu'à l'aide des rayons X on détermine seulement une valeur moyenne. Ce résultat montre sans ambiguïté la répartition statistique des atomes de fer et de sodium sur le site 4(*d*).

En conclusion, l'étude structurale des deux composés isotopes NaFeNp₃F₁₅ et NaZnTh₃F₁₅ montre que dans

la série NaM^{II}A₃^{IV}F₁₅ on a un site mixte (Na, M^{II}) et que l'arrangement des polyèdres entourant l'atome lourd y est comparable à celui rencontré dans les composés Na₃ZnTh₆F₂₉ (Cousson, Tabuteau, Pagès & Gasperin, 1979) et (Na,Li)₇Th₆F₃₁ (Brunton & Sears, 1969).

Références

- BRUNTON, G. & SEARS, D. R. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2519–2527.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COUSSON, A., TABUTEAU, A., PAGÈS, M. & GASPERIN, M. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2674–2676.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.