

References

- GLADYSHEVSKII, E. I. & GRIN', YU.N. (1981). *Sov. Phys. Crystallogr.* **26**, 683–689.
- GRIN', YU.N., YARMOLYUK, YA.P. & GLADYSHEVSKII, E. I. (1979). *Sov. Phys. Crystallogr.* **24**, 263–266.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- KLEPP, K. & PARTHÉ, E. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 1500–1504.
- MIS'KIV, M. G. (1973). Thesis, Ivano Franko Univ., Lvov, USSR.
- PARTHÉ, E. (1981). In *Structure and Bonding in Crystals*, edited by M. O'KEEFFE & A. NAVROTSKY, Vol. II, ch. 25, pp. 256–296. New York: Academic Press.
- PARTHÉ, E. & CHABOT, B. (1983). In *Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K. Gschneidner & L. Eyring, Vol. 6. Amsterdam: North Holland. In the press.
- PARTHÉ, E., CHABOT, B. & HOVESTREYDT, E. (1983). To be published.
- PARTHÉ, E. & MOREAU, J. M. (1977). *J. Less-Common Met.* **53**, 1–24.
- SHELDRIK, G. M. (1981). *SHELXTL*. A program for crystal structure determination. Nicolet XRD Corporation, Cupertino, CA, USA.
- STEWART, J. M., MACHIN, P. A., DICKINSON, C. W., AMMON, H. L., HECK, H. & FLACK, H. (1976). The XRAY 76 system. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 425–427

Tétrafluorure de Neptunium Hydraté, $\text{Np}_3\text{F}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$

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 25 mars 1982, accepté le 16 décembre 1982)

Abstract. $M_r = 957$, triclinic, $P1$, $a = 8.455(8)$, $b = 8.858(9)$, $c = 8.396(10)$ Å, $\alpha = 113.83$, $\beta = 116.64$, $\gamma = 58.03^\circ$, $Z = 2$, $V = 465.2$ Å³, $D_x = 6.83$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $F(000) = 774$, $R(F) = 0.079$, $R_w = 0.104$ for 2848 independent reflexions. Three kinds of F polyhedra surrounding Np are linked in a three-dimensional framework. Np–F distances vary between 2.18 (3) and 2.78 (4) Å; the shortest F–F is 2.44 (7) Å. Water molecules are located in the holes, respectively at 2.54 (13) and 2.43 (10) Å from Np atoms.

Introduction. L'étude par synthèse hydrothermale des systèmes $\text{NaF}-\text{AF}_4$ ($A = \text{U}, \text{Np}$) a permis de mettre en évidence une variété de tétrafluorure de neptunium hydraté. L'état de charge du neptunium a été confirmé par spectroscopie Mössbauer de ²³⁷Np, qui indique par ailleurs l'existence d'un gradient de champ électrique important. Comme pour les autres complexes fluorés de neptunium tétravalent, le gradient de champ électrique suggérait une répartition dissymétrique des charges entourant l'atome de neptunium. Nous avons entrepris l'étude structurale de ce composé afin de déterminer d'une part sa formule chimique exacte et de vérifier d'autre part que l'éclatement quadrupolaire observé par résonance Mössbauer est bien dû essentiellement à une contribution du réseau cristallin.

Des monocristaux de cette nouvelle phase ont été isolés en très faible quantité au cours de l'étude des systèmes $\text{NaF}-\text{AF}_4$ ($A = \text{U}, \text{Np}$). Il est également possible de les préparer sans fluorure alcalin en présence d'acide fluorhydrique à partir soit du dioxyde de neptunium soit du tétrafluorure de neptunium (HF à 40%, $P \simeq 200$ MPa, $T \simeq 600$ K).

Partie expérimentale. Le monocristal étudié a été assimilé à une sphère de rayon égal à 200 µm; l'étude a été conduite à partir de données recueillies sur un diffractomètre automatique Nonius CAD-4 muni d'un monochromateur en graphite; les paramètres réticulaires ont été affinés à l'aide de 17 réflexions; les conditions de mesures étaient les suivantes: radiation $\text{Mo } K\alpha$, $\theta_{\text{max}} = 30^\circ$, $h_{\text{max}} = 11$, $k_{\text{max}} = 12$, $l_{\text{max}} = 11$, balayage $\omega-2\theta$, angle de balayage $(0,80 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$, une demi-sphère mesurée; un contrôle en intensité était effectué toutes les heures et un contrôle en orientation après chaque mesure de cent réflexions; 2848 réflexions non nulles (23 sous fond) ont été enregistrées dans ces conditions et corrigées des facteurs de Lorentz–polarisation; on a effectué des corrections d'absorption sphérique ($\mu R = 2,7$); $R_{\text{int}} = 0,03$; l'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle a permis de localiser les atomes lourds; après une première série d'affinements par moindres carrés en $P1$ qui corrige successivement le

facteur d'échelle, les coordonnées puis les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes de neptunium, un développement en série de Fourier a mis en évidence huit atomes de fluor indépendants; un affinement effectué en $P\bar{1}$ conduit à $R = 0,22$ tandis que le calcul à partir des mêmes données mais avec une répartition non centrée donne $R = 0,12$; à partir de ce résultat une série différence a fait apparaître 18 atomes qui ont tous un poids identique; l'examen des distances interatomiques montre que deux de ces atomes qui ne peuvent être du fluor en raison de la valence quatre du neptunium sont vraisemblablement des molécules d'eau car ils sont loin des autres anions, et ils ne sont liés qu'à un seul atome de neptunium; cette hypothèse conduit à une valeur de $R(F) = 0,079$ et $R_w = 0,104$ pour les 2848 réflexions indépendantes non nulles [$w = 1/\sigma^2(F_o)$];* les affinements ont été effectués à l'aide du programme *AFFINE* (modification du Busing, Martin et Levy, 1962); les facteurs de diffusion atomique sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974), et il a été tenu compte de la dispersion anormale des atomes de neptunium.

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des distances interatomiques F-F, F-H₂O et H₂O-H₂O ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38263: 18 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 1. Paramètres atomiques ($\times 10^3$, pour Np $\times 10^4$) et B_{eq} pour chaque atome

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j B_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
Np(1)	1500	1850	6850	0,1 (0,1)
Np(2)	9440 (4)	2298 (4)	1070 (4)	0,1 (0,1)
Np(3)	4016 (4)	3803 (4)	2242 (4)	0,1 (0,1)
Np(4)	8475 (4)	8135 (4)	3134 (4)	0,2 (0,1)
Np(5)	574 (4)	7243 (4)	8802 (4)	0,1 (0,1)
Np(6)	5670 (4)	6070 (4)	7299 (4)	0,1 (0,1)
F(1)	178 (6)	932 (5)	86 (6)	0,8 (0,5)
F(2)	936 (5)	852 (5)	129 (5)	0,5 (0,5)
F(3)	166 (5)	627 (5)	354 (5)	0,5 (0,5)
F(4)	65 (7)	183 (7)	395 (7)	1,4 (0,7)
F(5)	538 (6)	579 (6)	443 (6)	0,8 (0,6)
F(6)	985 (7)	4 (6)	508 (6)	1,1 (0,6)
F(7)	696 (7)	294 (6)	191 (6)	1,1 (0,7)
F(8)	232 (7)	251 (6)	224 (7)	1,3 (0,7)
F(9)	830 (6)	37 (6)	889 (6)	1,0 (0,6)
F(10)	60 (8)	159 (7)	884 (7)	1,9 (0,8)
F(11)	936 (6)	383 (5)	651 (6)	0,9 (0,6)
F(12)	911 (7)	794 (7)	597 (7)	1,4 (0,7)
F(13)	481 (6)	381 (6)	538 (6)	1,2 (0,6)
F(14)	297 (7)	690 (6)	797 (6)	1,0 (0,6)
F(15)	777 (6)	706 (5)	760 (6)	0,9 (0,6)
F(16)	342 (5)	573 (5)	74 (5)	0,4 (0,5)
F(17)	703 (6)	401 (5)	903 (5)	0,8 (0,5)
F(18)	609 (7)	103 (7)	292 (7)	1,3 (0,6)
F(19)	357 (7)	890 (6)	679 (6)	1,2 (0,6)
F(20)	657 (6)	751 (6)	23 (6)	1,2 (0,6)
F(21)	379 (5)	200 (5)	954 (5)	0,6 (0,5)
F(22)	890 (7)	523 (6)	250 (6)	1,5 (0,7)
F(23)	127 (5)	450 (5)	703 (5)	0,4 (0,5)
F(24)	73 (8)	479 (7)	979 (8)	0,9 (0,8)
H2O (1)	563 (11)	827 (11)	341 (12)	1,8 (1,2)
H2O (2)	452 (13)	125 (12)	634 (13)	3,8 (1,6)

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å)

Np(1)-F(23)	2,20 (5)	Np(4)-F(2)	2,20 (6)
Np(1)-F(4)	2,20 (6)	Np(4)-F(3)	2,24 (3)
Np(1)-F(21)	2,23 (3)	Np(4)-F(6)	2,25 (6)
Np(1)-F(11)	2,24 (4)	Np(4)-F(12)	2,25 (6)
Np(1)-F(19)	2,25 (4)	Np(4)-F(22)	2,27 (6)
Np(1)-F(10)	2,25 (8)	Np(4)-F(20)	2,27 (4)
Np(1)-F(6)	2,29 (6)	Np(4)-F(18)	2,28 (4)
Np(1)-H ₂ O(2)	2,54 (13)	Np(4)-H ₂ O(1)	2,43 (10)
Np(1)-F(24)	2,78 (4)		
Np(2)-F(9)	2,20 (5)	Np(5)-F(23)	2,19 (3)
Np(2)-F(10)	2,22 (7)	Np(5)-F(15)	2,19 (5)
Np(2)-F(7)	2,23 (7)	Np(5)-F(16)	2,25 (3)
Np(2)-F(17)	2,25 (4)	Np(5)-F(14)	2,27 (7)
Np(2)-F(8)	2,26 (6)	Np(5)-F(1)	2,29 (5)
Np(2)-F(22)	2,26 (5)	Np(5)-F(12)	2,31 (6)
Np(2)-F(4)	2,28 (6)	Np(5)-F(2)	2,34 (5)
Np(2)-F(1)	2,31 (4)	Np(5)-F(9)	2,39 (4)
		Np(5)-F(24)	2,54 (6)
Np(3)-F(21)	2,18 (3)	Np(6)-F(13)	2,24 (5)
Np(3)-F(16)	2,24 (5)	Np(6)-F(5)	2,24 (5)
Np(3)-F(8)	2,36 (7)	Np(6)-F(15)	2,24 (6)
Np(3)-F(19)	2,27 (5)	Np(6)-F(11)	2,25 (4)
Np(3)-F(7)	2,30 (6)	Np(6)-F(19)	2,25 (5)
Np(3)-F(3)	2,31 (4)	Np(6)-F(20)	2,25 (4)
Np(3)-F(5)	2,32 (5)	Np(6)-F(14)	2,26 (6)
Np(3)-F(13)	2,41 (6)	Np(6)-F(17)	2,28 (5)
Np(3)-F(24)	2,53 (3)		

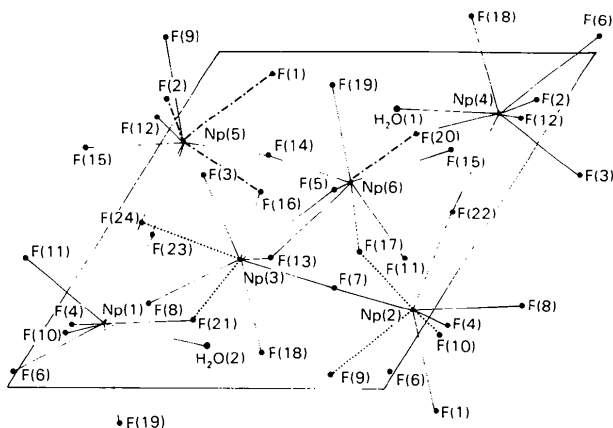


Fig. 1. Projection de la structure dans le plan (xy0) parallèlement à c.

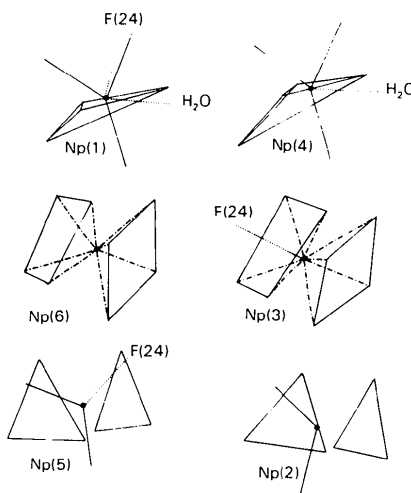


Fig. 2. Schéma des différents polyèdres.

Discussion. Les paramètres atomiques sont reproduits dans le Tableau 1 et les principales distances interatomiques dans le Tableau 2. La Fig. 1 est une projection de la structure dans le plan $(xy0)$ effectuée parallèlement à c . On voit que les six atomes de neptunium s'y trouvent dans une position pseudo-centrée. Il en est de même pour les atomes légers à l'exception de F(6) et F(24) respectivement proches des positions spéciales $00\frac{1}{2}$ et $0\frac{1}{2}0$.

Si l'on excepte les molécules d'eau et l'atome F(24) qui jouent un rôle particulier, on trouve, dans ce composé, trois sortes de polyèdres entourant trois couples de cations pseudosymétriques (Fig. 2): les polyèdres autour de Np(1) et Np(4) qui s'apparentent à un prisme trigonal tricappé dont deux sommets seraient absents; ceux qui entourent Np(2) et Np(5) sont assimilables à un prisme trigonal bicappé alors que Np(3) et Np(6) se trouvent au centre d'un antiprisme.

Chaque atome de fluor est commun à deux polyèdres, excepté F(24) qui est lié à trois atomes de neptunium à des distances sensiblement plus grandes que les distances moyennes Np—F.

De plus, cinq arêtes sont communes à deux polyèdres, trois d'entre elles comprenant F(24). Ce sont:

F(21)—F(24) = 2,47 (5); F(23)—F(24) = 2,44 (7);
F(16)—F(24) = 2,49 (7); F(1)—F(9) = 2,50 (5); F(5)
—F(13) = 2,51 Å et toutes correspondent aux
distances F—F les plus courtes.

Les deux molécules d'eau se placent dans les espaces vides de la structure le plus loin possible des atomes de fluor et viennent respectivement compléter les sphères de coordination des atomes Np(1) et Np(4). Quant aux atomes F(24), ils font un lien entre les trois couples d'atomes de neptunium en étant liés simultanément à Np(1), Np(3) et Np(5).

Enfin, cette nouvelle phase fluorée a été également synthétisée avec l'uranium. La maille de $U_3F_{12}\cdot H_2O$, déterminée au diffractomètre, montre qu'il est parfaitement isotype du fluorure de neptunium qui vient d'être décrit. Par contre, cette synthèse n'est pas possible avec le thorium.

Références

- 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.