

Some of the short C...O intermolecular contacts can also be considered as possible C—H...O hydrogen bonds (Berkovitch-Yellin & Leiserowitz, 1984). Table 3(b) gives the relevant distances and angles.

The authors wish to thank the University Grants Commission for financial assistance and Dr K. K. Purushothaman for supplying the material.

#### References

- BERKOVITCH-YELLIN, Z. & LEISEROWITZ, L. (1984). *Acta Cryst.* **B40**, 159–165.
- CRUICKSHANK, D. W. J., BUJOSA, A., LOVELL, F. M. & TRUTER, M. R. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, edited by R. PEPINSKY & J. M. ROBERTSON, p. 45. Oxford: Pergamon Press.
- International Tables for X-ray Crystallography (1968). Vol. III, 2nd ed. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- LAI, T. F. & MARSH, R. E. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1570–1575.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- PURUSHOTHAMAN, K. K., SARADA, A. & CONNOLLY, J. D. (1984). *Indian J. Chem.* **23B**, 611–614.
- SHEN, M. S. & BRYAN, R. F. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2907–2909.
- SHONO, R. (1968). A block-diagonal least squares program for the IBM 1130. Department of Crystallography, Univ. of Pittsburgh, USA.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

## SHORT COMMUNICATIONS

*Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 1000 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible.*

*Acta Cryst.* (1985). **C41**, 804–805

**Nouvelle description du tétrafluorure de neptunium hydraté,  $\text{Np}_3\text{F}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$ .** Par ALAIN COUSSON, *Institut Curie, Section de Physique et Chimie, ERA CNRS 1006, 11 rue Pierre et Marie 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 30 mai 1984, accepté le 4 décembre 1984)

#### Abstract

The triclinic cell of  $\text{Np}_3\text{F}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$  [Cousson, Abazli, Pagès & Gasperin (1983), *Acta Cryst.* **C39**, 425–427] can be reduced to a monoclinic cell. Relative atomic positions are identical with those of the triclinic cell but the polyhedra surrounding Np are easier to describe.  $M_r = 956.99$ , monoclinic,  $Cm$ ,  $a = 12.023$  (5),  $b = 11.723$  (5),  $c = 8.435$  (4) Å,  $\beta = 128.77$  (2)°,  $V = 926.9$  (5) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 6.86$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\text{Mo K}\alpha$ ,  $\lambda = 0.7107$  Å,  $\mu = 25.8$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1455$ , room temperature,  $R(F) = 0.045$ ,  $wR = 0.058$ ,  $S = 0.596$  for 1342 independent reflexions.

#### Introduction

A la suite de la parution de l'article décrivant la structure de  $\text{Np}_3\text{F}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Cousson, Abazli, Pagès & Gasperin, 1983), un de nos confrères (Tillmanns, 1984) nous faisait remarquer

que la maille pouvait être réduite et que les tables de matrices de Niggli (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1969) montraient que le composé était descriptible dans une maille monoclinique base centrée  $C$ .

#### Partie expérimentale

Après transformation des indices par la matrice appropriée, la structure a donc été à nouveau affinée dans la maille monoclinique  $C$ , dans des conditions identiques à celles du travail antérieur, à ceci près qu'une correction de l'extinction secondaire a depuis été introduite dans le programme d'affinement. De plus, il a semblé préférable de n'affecter que les atomes lourds de coefficients de température anisotropes.

Un premier essai dans le groupe  $C2/m$  ne donne pas de résultats satisfaisants: malgré un facteur  $R$  de 0,089, les facteurs de température sont inhomogènes et élevés et un calcul de distances montre que l'atome F(14) n'est plus lié.

Tableau 1. Paramètres de positions atomiques ( $\times 10^4$ ) ainsi que  $B$  équivalent isotrope pour les atomes de neptunium et  $B$  isotrope pour les atomes de fluor et les molécules d'eau

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

|                     | $x$       | $y$       | $z$        | $B(\text{Å}^2)$ |
|---------------------|-----------|-----------|------------|-----------------|
| Np(1)               | 1858      | 0         | 3370       | 0,6 (1)         |
| Np(2)               | 8141 (3)  | 0         | 6628 (4)   | 0,5 (1)         |
| Np(3)               | 0534 (3)  | 3277 (1)  | 7845 (4)   | 0,6 (1)         |
| Np(4)               | -0801 (3) | 6881 (1)  | 1771 (4)   | 0,6 (1)         |
| F(1)                | 2599 (32) | 6748 (20) | 1118 (44)  | 0,9 (4)         |
| F(2)                | 2390 (31) | 6106 (23) | 7967 (42)  | 1,5 (4)         |
| F(3)                | 5369 (38) | 6474 (24) | 2615 (57)  | 1,6 (4)         |
| F(4)                | 4885 (41) | 8075 (17) | 9925 (54)  | 1,2 (3)         |
| F(5)                | 4877 (42) | 7641 (17) | 4868 (59)  | 1,4 (3)         |
| F(6)                | 2101 (39) | 8225 (24) | 8685 (55)  | 1,7 (5)         |
| F(7)                | 2599 (32) | 8855 (24) | 2148 (42)  | 1,6 (4)         |
| F(8)                | 9429 (33) | 8472 (22) | 7191 (47)  | 1,3 (4)         |
| F(9)                | 1408 (30) | 6170 (23) | 4113 (43)  | 1,6 (4)         |
| F(10)               | 3256 (25) | 8707 (19) | 5894 (35)  | 0,8 (3)         |
| F(11)               | 0048 (42) | 0         | 9988 (69)  | 0,9 (4)         |
| F(12)               | 5740 (41) | 0         | 9229 (56)  | 1,3 (5)         |
| F(13)               | 4019 (44) | 0         | 1113 (59)  | 1,5 (6)         |
| F(14)               | 4703 (53) | 0         | 5582 (73)  | 2,7 (8)         |
| H <sub>2</sub> O(1) | 8434 (65) | 0         | 4040 (91)  | 1,4 (7)         |
| H <sub>2</sub> O(2) | 1307 (74) | 0         | 5784 (102) | 2,4 (9)         |

Tableau 2. Distances cations-anions (Å)

|                           |          |                           |          |
|---------------------------|----------|---------------------------|----------|
| 2× Np(1)—F(7)             | 2,19 (4) | 2× Np(2)—F(8)             | 2,22 (3) |
| Np(1)—F(11)               | 2,26 (4) | 2× Np(2)—F(2)             | 2,25 (4) |
| 2× Np(1)—F(3)             | 2,27 (4) | Np(2)—F(11)               | 2,27 (4) |
| 2× Np(1)—F(10)            | 2,28 (2) | 2× Np(2)—F(9)             | 2,28 (2) |
| Np(1)—H <sub>2</sub> O(2) | 2,5 (1)  | Np(2)—H <sub>2</sub> O(1) | 2,42 (9) |
| Np(1)—F(14)               | 2,68 (5) |                           |          |
| Np(3)—F(10)               | 2,20 (2) | Np(4)—F(4)                | 2,18 (6) |
| Np(3)—F(5)                | 2,24 (5) | Np(4)—F(6)                | 2,22 (3) |
| Np(3)—F(12)               | 2,27 (2) | Np(4)—F(3)                | 2,22 (3) |
| Np(3)—F(1)                | 2,28 (2) | Np(4)—F(13)               | 2,25 (1) |
| Np(3)—F(2)                | 2,28 (4) | Np(4)—F(9)                | 2,25 (3) |
| Np(3)—F(8)                | 2,31 (3) | Np(4)—F(5)                | 2,27 (5) |
| Np(3)—F(4)                | 2,34 (6) | Np(4)—F(1)                | 2,29 (3) |
| Np(3)—F(6)                | 2,34 (4) | Np(4)—F(7)                | 2,31 (4) |
| Np(3)—F(14)               | 2,52 (3) |                           |          |

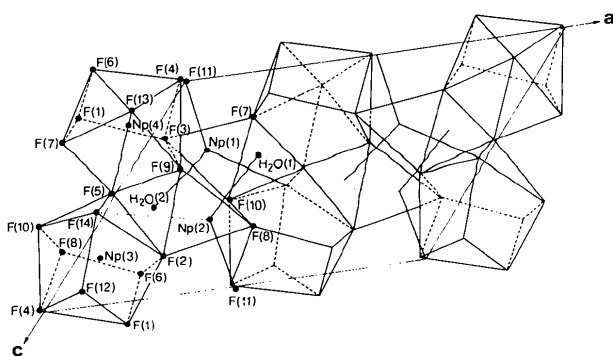


Fig. 1. Projection de la structure perpendiculairement à l'axe binaire.

Par contre, dans le groupe  $Cm$ , on a  $R = 0,045$  avec les 1342 réflexions indépendantes non nulles, des facteurs de température et des distances satisfaisants. L'extinction est de  $0,107 \times 10^{-5}$ .\*

## Discussion

Les paramètres atomiques sont reproduits dans le Tableau 1 et les distances cations-anions dans le Tableau 2.

La position pseudo centrée relative des atomes les uns par rapport aux autres est très proche de celle qui résultait de l'affinement dans la maille triclinique. Toutefois, comme on peut le voir sur la Fig. 1 qui est une projection de la structure perpendiculairement à l'axe binaire, cette nouvelle maille permet de visualiser beaucoup plus clairement les polyèdres entourant le neptunium. Si on tient compte de tous les atomes dans la description, on trouve trois polyèdres, décrits par Penneman, Ryan & Rosenzweig (1973); pour Np(1): le prisme trigonal tricappé, pour Np(2): le prisme trigonal bicappé ['frustré' par F(14)] et le dodécaèdre pour Np(4). Le polyèdre de Np(3) est un dodécaèdre légèrement modifié par la présence de l'atome F(14) qui coordine en fait tous les atomes lourds de cette structure. Excepté cet atome très particulier, chaque ion fluor est commun à deux polyèdres. Les molécules d'eau complètent, à 2,5 (1) et 2,42 (9) Å, les sphères de coordination de Np(1) et de Np(2). L'enchaînement des polyèdres se fait par les sommets ou par les arêtes F(6)—F(1) = 2,46 (5) Å. Cette distance F—F est l'une des quatre plus courtes de la structure, les trois autres étant: (2×) F(10)—F(14) = 2,44 (7) et F(12)—F(14) = 2,50 (7) Å.

Enfin, il est remarquable de constater que cette maille monoclinique est métriquement proche de celle de NpF<sub>4</sub>, composé isotype de UF<sub>4</sub>, puisque pour NpF<sub>4</sub> on a  $a = 12,7$ ,  $b = 10,64$ ,  $c = 8,33$  Å,  $\beta = 126,1^\circ$ . Pourtant, la structure de UF<sub>4</sub> établie par Larson, Roof & Cromer (1964) dans le groupe  $C2/c$  montre que la disposition des atomes y est complètement différente. Un calcul d'énergie électrostatique effectué à l'aide du programme *LATSUM* écrit par Pannetier (1980) montre que les énergies et constantes de Madelung sont identiques dans Np<sub>3</sub>F<sub>12</sub>, H<sub>2</sub>O et UF<sub>4</sub> et que les potentiels des différents atomes sont homogènes, en particulier le potentiel de l'atome F(14) est de 12,4 V alors que la moyenne du potentiel des atomes de fluor est égale à 11,7 V.

\* 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 39951: 10 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CHI 2HU, Angleterre.

## Références

- COUSSON, A., ABAZLI, H., PAGÈS, M. & GASPERIN, M. (1983). *Acta Cryst.* C39, 425–427.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1969). Tome I, section 5.1, pp. 530–535. Birmingham: Kynoch Press.
- LARSON, A. C., ROOF, R. B. JR & CROMER, D. T. (1964). *Acta Cryst.* 17, 555–558.
- PANNETIER, J. (1980). *Bull. Minéral.* 103, 367–375.
- PENNEMAN, R. A., RYAN, R. R. & ROSENZWEIG, A. (1973). *Structure and Bonding* 13. Rare Earths. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag.
- TILLMANN, E. (1984). Communication privée.