

Structure de l'Oxysulfure d'Uranium et de Lutécium, (UOS)₄LuS

PAR S. JAULMES, M. JULIEN-POUZOL, J. DUGUÉ, P. LARUELLE, T. VOVAN ET M. GUITTARD

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, Unité Associée au CNRS n° 200, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques Paris V, 4, Avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 26 juin 1989; accepté le 2 octobre 1989)

Abstract. (UOS)₄LuS, $M_r = 1351.39$, tetragonal, $I4/mmm$, $a = 3.8014$ (8), $c = 34.20$ (2) Å, $V = 494.2$ (5) Å³, $Z = 2$, $D_m(293K) = 9.0$ (1), $D_x = 9.08$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 93.2$ mm⁻¹, $F(000) = 1102$, $T = 293$ K, $R = 0.079$ and $wR = 0.025$ for 336 unique reflections. This structure is built up of two (UOS)₂ sheets alternating with one (LuS) sheet. In the (UOS)₂ sheets the U atoms are of two types: U(1) are in eightfold coordination and U(2) in ninefold coordination, in the apparent oxidation states 3.5 and 4, respectively.

Introduction. Au cours de l'étude des combinaisons formées par l'oxysulfure d'uranium UOS et un monosulfure de terre rare RS, nous avons préparé plusieurs phases nouvelles dont les diffractogrammes de poudre présentent des analogies (Guittard, Vovan, Julien-Pouzol, Jaulmes, Laruelle & Flahaut, 1986; Vovan, Guittard, Julien-Pouzol, Jaulmes, Laruelle & Dugué, 1989). La combinaison est réalisée sous atmosphère d'argon, à une température voisine de 1770 K, et achevée par une fusion rapide vers 2170 K suivie d'une trempe. Nous avons déjà résolu la structure du composé (UO)₂ErS₃ ou (UOS)₂ErS (Jaulmes, Julien-Pouzol, Guittard, Vovan, Laruelle & Flahaut, 1986). Nous décrivons dans cette note celle du composé (UOS)₄LuS.

Partie expérimentale. Le cristal utilisé pour cette étude est un petit parallélépipède noir de dimensions $5 \times 90 \times 75$ µm. Sa masse volumique D_m a été mesurée par pycnométrie à 293 K. Les corrections d'absorption ont été réalisées à l'aide du programme de J. A. Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer et Tompa (1965). Les valeurs maximale et minimale du facteur de transmission sont respectivement 0,641 et 0,033.

12 réflexions ont été utilisées pour affiner les paramètres de la maille ($6,14 \leq \theta \leq 10,78^\circ$). 336 réflexions indépendantes (toutes observées) ont été enregistrées à 293 K à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles Syntex-Nicolet P3F. $(\text{Sin } \theta / \lambda)_{\text{max}} = 0,754$ Å⁻¹. $0 \leq h \leq 5$, $0 \leq k \leq 5$, $0 \leq l \leq 51$. Balayage $\omega - 2\theta$, 2θ variant de $2\theta_1 - 0,7^\circ$ à $2\theta_2 + 0,7^\circ$; θ_1 et θ_2

sont les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène. Trois réflexions de contrôle: 020, 200 et 105 sont vérifiées toutes les 60 mesures. La valeur de l'écart-type relatif sur l'instabilité est $\sigma_i = 0,0197$. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. L'écart-type $\sigma(I)$ sur la mesure de l'intensité est déduit de l'écart-type σ_c sur le taux de comptage et de l'écart-type σ_i sur la variation de l'intensité des réflexions de référence par la relation $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_i^2 I^2)^{1/2}$.

La recherche de la structure a été faite à l'aide de la chaîne de programmes *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). Les affinements (avec les F) ont été réalisés avec le programme *ORXFLS* de Busing (1971); les facteurs de structure sont calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974), compte tenu de la diffusion anormale. L'extinction secondaire est isotrope et du type I tel qu'il est défini par Becker & Coppens (1975); c'est un cristal mosaïque dont la distribution angulaire est gaussienne avec un écart-type de $2'33''$. L'indice résiduel R est égal à 0,079 pour les 336 réflexions mesurées. L'indice pondéré wR est de 0,025 avec une pondération sur F égale à $w_F = 1/\sigma(F)$. $S = 0,558$. $\Delta/\sigma \leq 10^{-4}$. Les fluctuations de la densité électronique, sur la dernière carte de Fourier des différences, sont de ± 6 e Å⁻³.

Tous les calculs ont été effectués sur un ordinateur Sperry 1100.

Discussion. Le Tableau 1* rassemble les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique équivalents et le Tableau 2 les principales distances interatomiques calculées à l'aide du programme *ORFFE3* (Busing, Martin, Levy, Brown, Johnson & Thiessen, 1971).

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 52733: 3 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs de température équivalents isotropes B_{eq} (avec écarts types)

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
Lu	0,0	0,0	0,5	0,64 (5)
U(1)	0,0	0,0	0,11378 (4)	0,62 (3)
U(2)	0,0	0,0	0,30807 (4)	0,34 (4)
S(1)	0,0	0,0	0,0	1,8 (3)
S(2)	0,0	0,0	0,2229 (2)	0,5 (2)
S(3)	0,0	0,0	0,4232 (2)	0,9 (2)
O	0,0	0,5	0,1515 (5)	0,7 (3)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) (avec écarts types)

Lu—S(3)	2,627 (8) × 2	U(2)—O	2,35 (1) × 4
Lu—S(1)	2,6880 (6) × 4	U(2)—S(2)	2,889 (3) × 4
U(1)—O	2,30 (1) × 4	U(2)—S(2)	2,913 (8)
U(1)—S(3)	2,971 (4) × 4		

Le lutécium a un environnement octaédrique d'atomes de soufre comme l'erbium dans le composé $(\text{UO})_2\text{ErS}_3$ (Jaulmes *et al.*, 1986).

L'atome d'uranium U(1) est lié à quatre atomes d'oxygène et à quatre atomes de soufre formant un antiprisme. Cet environnement a déjà été décrit pour l'atome d'uranium de $(\text{UO})_2\text{ErS}_3$, uranium qui possède un état d'oxydation de 3,5; nous pensons que l'atome U(1) est dans ce même état d'oxydation. L'atome d'uranium U(2) est lié à quatre atomes d'oxygène et à cinq atomes de soufre. Cet environnement est celui de l'atome d'uranium des UOS (Zachariassen, 1949) où l'uranium possède l'état d'oxydation 4; il doit en être de même pour l'uranium U(2).

Compte tenu de la trivalence de l'atome de lutécium, des charges 3,5 et 4 pour U(1) et U(2) respectivement, le composé est électriquement neutre.

Le composé $(\text{UOS})_4\text{LuS}$ présente une structure en feuillets, formée par l'alternance d'une part de deux feuillets $(\text{UOS})_2$ (l'épaisseur de ces deux feuillets est de 14,47 Å) et d'autre part d'un feuillet (LuS) (de 2,63 Å d'épaisseur), perpendiculaires à l'axe c (Fig. 1).

Le composé $(\text{UO})_2\text{ErS}_3$ peut également être décrit comme une succession de feuillets $(\text{UOS})_2$ (de 7,74 Å d'épaisseur) et de feuillets (ErS) (de 2,68 Å d'épaisseur) (Fig. 1) et on peut l'écrire $(\text{UOS})_2\text{ErS}$.

Ces deux composés sont construits de la même façon: deux couches (RS) séparées par une ou deux couches (UOS)₂.

Ces composés correspondent aux termes $n = 1$ et $n = 2$ de la série $(\text{UOS})_{2n}\text{RS}$ ou $(\text{U}_2^{3,5+}\text{U}_{2n-2}^{4+}\text{O}_{2n}\text{S}_{2n})\text{-RS}$.

Les diagrammes de poudre de ces produits sont assez comparables. Des études sont actuellement en cours pour essayer de préparer et d'identifier par

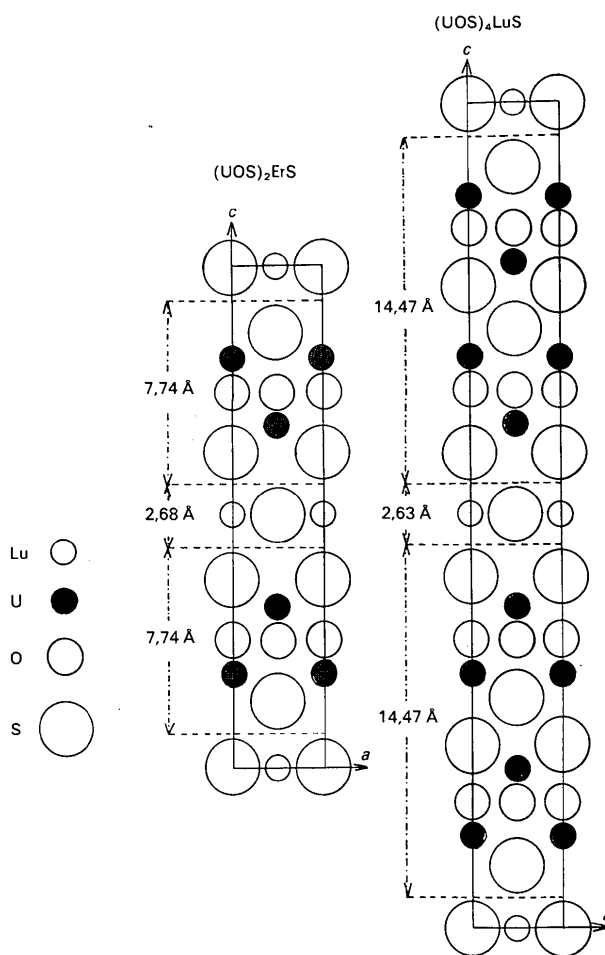


Fig. 1. Projection des deux structures de $(\text{UOS})_2\text{ErS}$ et $(\text{UOS})_4\text{LuS}$ sur le plan (010).

leurs diffractogrammes de poudre, les phases pour lesquelles n a une valeur supérieure à 2.

Nous tenons à remercier Monsieur A. Mazurier qui nous a apporté son aimable collaboration lors des mesures expérimentales.

Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* A31, 417–425.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* A27, 683–684.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., BROWN, G. M., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1971). *ORFFEE3*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
 GUITTARD, M., VOVAN, T., JULIEN-POUZOL, M., JAULMES, S., LARUELLE, P., & FLAHAUT, J. (1986). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 540/541, 59–66.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 72–98, 148–151. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 JAULMES, S., JULIEN-POUZOL, M., GUITTARD, M., VOVAN, T., LARUELLE, P. & FLAHAUT, J. (1986). *Acta Cryst.* C42, 1109–1111.

MAIN, P., FISKE, S., 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. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.

MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.

VOVAN, T., GUITTARD, M., JULIEN-POUZOL, M., JAULMES, S., LARUELLE, P. & DUGUÉ, J. (1989). *C. R. Acad. Sci.* A paraître.
ZACHARIASEN, W. H. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 291–296.

Acta Cryst. (1990). **C46**, 1207–1209

Structures of Two Polymorphs of *cis*-TaBr₄(PhPMe₂)₂

BY NADINE HOVNANIAN AND LILIANE G. HUBERT-PFALZGRAF

Laboratoire de Chimie Moléculaire, Unité Associée au CNRS, Université de Nice, Parc Valrose, 06034 Nice, France

AND GUY LE BORGNE

Laboratoire de Cristallogénie, Unité Associée au CNRS, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes, France

(Received 14 December 1988; accepted 9 October 1989)

Abstract. The title compound, tetrabromobis-[dimethyl(phenyl)phosphine]tantalum(IV), [TaBr₄(C₈H₁₁P)₂], *M_r* = 776.89, is polymorphic. Monoclinic (1), *P*2₁/*c*, *a* = 8.493 (8), *b* = 30.369 (9), *c* = 8.898 (5) Å, β = 99.22 (2)°, *V* = 2265.5 Å³, *Z* = 4, *D_x* = 2.28 g cm⁻³, λ(Mo *K*α) = 0.71073 Å, μ = 119.2 cm⁻¹, *F*(000) = 1444, room temperature, *R* = 0.0514 for 2065 observed reflections. Orthorhombic (2), *P*2₁2₁2₁, *a* = 14.38 (1), *b* = 19.17 (1), *c* = 8.28 (2) Å, *V* = 2282.1 Å³, *Z* = 4, *D_x* = 2.28 g cm⁻³, λ(Mo *K*α) = 0.71073 Å, μ = 119.2 cm⁻¹, *F*(000) = 1444, room temperature, *R* = 0.0455 for 1448 observed reflections. The structures of the two forms (1) and (2) consist of octahedrally coordinated Ta atoms with comparable values of interatomic distances, and differ mainly in the angles between the average planes of the phenyl groups: 10.1 and 42.6°, respectively. The crystals were obtained by reduction of TaBr₅ with either one or two equivalents of sodium amalgam in toluene and in the presence of the phosphorus ligand.

Experimental. All compounds are air sensitive; manipulations were performed under argon with anhydrous and deoxygenated solvents. Sodium amalgam (95 mg, 9.4 ml) was added to TaBr₅ (Alfa Inorganics) (825 mg) in 30 ml toluene and PhPMe₂ (Aldrich) (0.75 ml) at room temperature. Stirring was maintained for 2 h, and after filtration and concentration, diffusion of pentane at room temperature offered 450 mg (35%) of brown-red needles of *cis*-TaBr₄(PhPMe₂)₂, (1). A comparable reduction applied to TaBr₅ (0.723 g) in 20 ml toluene and PhPMe₂ (0.60 ml) with one equivalent of sodium amalgam gave, after 3½ h reaction time, an olive-

green filtrate. Concentration induced formation of crystals of different shapes, corresponding mainly to *cis*-TaBr₄(PhPMe₂)₂, (2), while (1) appears as a minor compound. Analysis: Calc. for C₁₆H₂₂Br₄P₂Ta: C: 24.74 H: 2.83 Br: 7.97. Found: C: 24.40 H: 2.82 Br: 7.15.

The monocrystals were introduced under argon into sealed Lindemann capillaries and mounted on an Enraf–Nonius automatic diffractometer. The basic information about data collection and structural refinement is shown in Table 1. Cell parameters from setting angles of 25 reflections (2° ≤ θ ≤ 25°) for (1) and for (2). Range of *hkl*: -10, 10; 0, 36; 0, 10 for (1) and 0, 17; 0, 22; 0, 9 for (2). Three standard reflections showed some decay of intensities [total loss of 6.1% during 48 h of exposure time for (1) and of 16.2% during 29 h for (2)]. A time-decay correction was applied for both. Lorentz and polarization effects were corrected. An empirical absorption correction, using *DIFABS* (Walker & Stuart, 1983), was applied for (2), no correction for (1).

The structures were solved on a PD11/60 computer using the Enraf–Nonius *SDP* package (Frenz, 1982). Atomic positions were found with *MULTAN82* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982) and subsequent difference Fourier maps. Atomic scattering factors and anomalous-dispersion values were obtained from *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Anisotropic thermal parameters were used for all non-H atoms for (1) and for (2). H atoms were introduced in calculated (and non-refined) positions for (1), but not for (2) (low parameter-to-data ratio). Final max. shift/e.s.d. < 0.02 for (1) and (2), final residual electron density 3.05 e Å⁻³ (near Ta)