

structure. The structure does not contain a complex polymer of borate groups.

The structure, also, contains non-boron coordinated oxygen atoms [O(1), O(2) and O(4)]. This is unusual for borates, being known only in the zinc (4:3) borate (Smith, Garcia-Blanco & Rivoir, 1964). These additional oxygen atoms are bound to bismuth atoms. The spread in Bi–O distances (Table 3) is large and no unambiguous coordination number can be assigned to some of the bismuth atoms. Bi(1) is six-coordinated and Bi(2) is seven-coordinated. Both have a clear-cut maximum coordination distance about 2.67 Å. The Bi(3) atom could be considered to be either five-coordinated or seven-coordinated depending on whether one chooses 2.50 Å or 2.87 Å as a cut-off point. Bi(4) has the most poorly defined coordination sphere in terms of having a marked gap between coordinated and noncoordinated atoms. For the purposes of drawing Fig. 1, a maximum Bi–O distance of 2.87 Å was arbitrarily chosen to define the Bi coordination sphere.

Table 3 lists boron–oxygen bond distances and angles as well as bismuth–oxygen distances. The mean B–O distance is 1.376 Å, which is in accord with bond lengths found in other borates for triangularly co-

ordinated boron. One distance [1.455 Å for B(2)–O(7)] is somewhat large. There seems to be nothing in the immediate environment of these atoms to which this may be attributed. Instead, this somewhat long bond length is probably a reflection of the relatively large errors associated with the boron and oxygen coordinates. The O–B–O angles are narrowly distributed about a mean of 120.00° in agreement with similar angles in other known borates.

References

- HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1953). *Solution of the Phase Problem*. I. *The Centrosymmetric Crystal*. A.C.A. Monograph No. 3.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1967). Vol. II. Birmingham: Kynoch Press.
- KARLE, I. L. & KARLE, J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 969.
- MIGHELL, A. (1967). Private communication.
- SMITH, P., GARCIA-BLANCO, S. & RIVOIR, L. (1964). *Z. Kristallogr.* **119**, 375.
- X-ray 67 System* (1967). Technical Report 67-58, Computer Science Center, Univ. of Maryland.
- WEIR, C. E. & SCHROEDER, R. A. (1964). *J. Res. Nat. Bur. Std.* **68A**, 465.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 2011

Structure Cristalline de Cs₂UO₂F₄.H₂O

PAR NGUYEN QUY DAO

Institut de Chimie, Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Grande Voie des Vignes, 92-Chatenay-Malabry, France

(Reçu le 16 décembre 1971, revu le 27 janvier 1972)

Cs₂UO₂F₄.H₂O crystallizes in the monoclinic system, space group *P2₁/c*: *a* = 8.06, *b* = 12.18, *c* = 9.29 Å, *β* = 109° 12'. The structure is composed of Cs⁺ ions, of water molecules and of dimers with the formula U₂O₄F₈⁴⁻. The dimer is formed by two UO₂F₃⁻ pentagonal bipyramids sharing a common edge of the pentagonal base. The U–F bridging bond is 2.4 Å, the U–F terminal bond 2.2 Å. The distance between the two uranium atoms inside the dimers is 4.04 Å while the shortest distance between two uranium atoms of two different dimers is 6.19 Å. The water molecule forms a bridge between two dimers. The hydrogen bonding is of medium strength. The caesium atoms are situated within the cavities and tunnel left by the chains of dimers and water molecules.

Introduction

Dans le cadre d'une étude systématique de mise en évidence des ions complexes formés par l'ion uranyle avec les ions halogénures, nous avons étudié la structure cristalline de Cs₂UO₂F₄.H₂O (I) au moyen de la diffraction des rayons X par un monocristal. Ce composé (I) a été mis en évidence comme l'un des composés définis du système ternaire UO₂F₂–CsF–H₂O (Zaitseva, Lipis, Fomin & Chebotarev, 1962). Quelques raies importantes du diagramme de diffraction des rayons X de (I) à l'état de poudre ont été données par les

auteurs précédents. Le diagramme complet, avec son indicage, a été donné dans nos résultats préliminaires (Brusset & Nguyen Quy Dao, 1970).

Partie expérimentale

En portant à ébullition, pendant quelques minutes, une solution contenant une mole de UO₂F₂ pour deux moles de CsF, puis filtrant la solution et la laissant évaporer à l'air, il se forme de très beaux cristaux transparents, jaunes et fluorescents. (I) a été identifié par comparaison du diagramme de diffraction des

rayons X des produits à l'état de poudre avec ceux donnés par les auteurs ci-dessus cités. Néanmoins, le césium et l'uranium ont été dosés par une étude quantitative de fluorescence X. L'eau a été dosée qualitativement par l'examen des spectres infrarouges et quantitativement par mesures de la perte de poids après un chauffage prolongé à 180°C. Nous avons enregistré, sur chambre de Weissenberg, environ 1300

réflexions mesurables avec la longueur d'onde Cu Kα. Nous avons mesuré également les deux plans de précession (h0l) et (0kl) avec la longueur d'onde du molybdène. Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide de la méthode des films superposés en utilisant un microdensitomètre 'Flying spot' qui permet de tenir compte du dédoublement Kα₁-Kα₂. Ensuite, elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique

B en Å² ou coefficient anisotrope × 10⁻⁴.

Table with 10 columns: X(σx), Y(σy), Z(σz), β11 ou B, β22, β33, β12, β13, β23. Rows list atoms: U, Cs(1), Cs(2), F(1), F(2), F(3), F(4), O(1), O(2), H2O.

Tableau 2. Facteurs de structure observés et calculés

Large table with multiple columns for observed and calculated structure factors (F_o, F_c) and their phases (φ_o, φ_c). Includes sub-headers for H, L, OBS, CALC and various numerical values.

D'autre part, l'effet de l'absorption est très important pour notre composé ($\mu = 1400 \text{ cm}^{-1}$). Le cristal utilisé a la forme d'une plaquette dont la base est un hexagone irrégulier. Un examen préalable a montré que l'axe binaire du cristal est perpendiculaire aux deux faces principales de la plaquette. Les deux autres axes se trouvent donc dans le plan de l'hexagone. La hauteur de la plaquette est de $\frac{3}{10}$ mm. Le plus grand côté de l'hexagone mesure $\frac{3}{10}$ mm. Après avoir déterminé la configuration absolue du cristal, un programme de correction d'absorption, que nous avons mis au point pour l'ordinateur IBM 1130 (Nguyen Quy Dao & Petit, 1969), a permis de corriger les intensités du facteur d'absorption.

Détermination de la structure

Géométrie de la maille cristalline

L'examen des clichés du cristal tournant, de précession et de Weissenberg montre que (I) cristallise dans le système monoclinique (l'axe de rotation du cristal étant l'axe binaire) de paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 8,06 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b &= 12,18 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c &= 9,29 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ \beta &= 109^\circ 12' \pm 4' . \end{aligned}$$

Les lois d'extinctions observées conduisent au groupe spatial $P2_1/c$. La densité expérimentale est $4,9 \pm 0,2$. Avec quatre groupements formulaires par maille, la densité théorique est 4,87. Le coefficient d'absorption linéaire du composé est 1400 cm^{-1} .

Recherche des positions atomiques

Les positions des atomes lourds (U et 2Cs) ont été

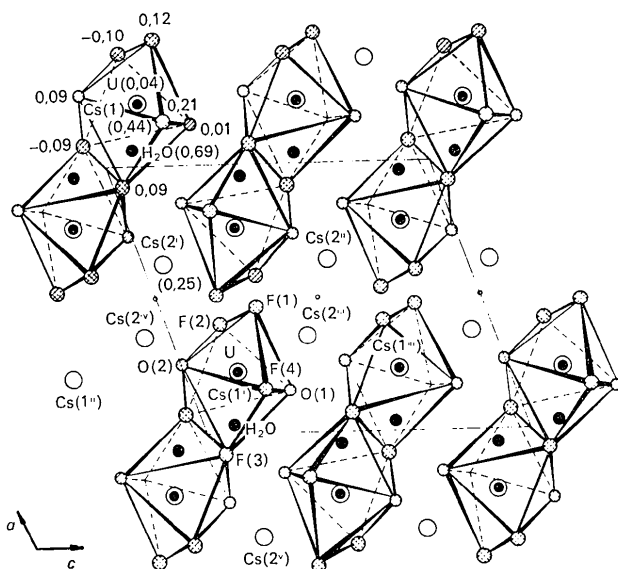


Fig. 1. Structure cristalline de $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ projetée parallèlement à l'axe binaire.

déterminées sans ambiguïté à l'aide des projections de la fonction de Patterson parallèles aux trois axes **a**, **b**, et **c** de la maille. La connaissance des positions atomiques des atomes lourds nous a permis d'effectuer une remise à l'échelle absolue de toutes les strates de Weissenberg. Elles avaient été préalablement placées à une même échelle à l'aide des clichés de précession. Un premier affinement a été effectué à l'aide du programme *SAPHIR*; seuls ont alors été affinés les coordonnées des atomes d'uranium et de césium et les coefficients d'échelles. L'indice de reliabilité passe de la valeur initiale 0,27 à la valeur 0,22 au bout de 4 cycles d'affinement pour les strates de Weissenberg. Une série de densité électronique tridimensionnelle a été calculée à partir de ces résultats, à l'aide du programme que nous avons mis au point pour l'ordinateur IBM 1130 (Nguyen Quy Dao, 1967). En dehors des pics très intenses représentant les atomes d'uranium et de césium, nous avons pu observer des pics assez nets correspondant aux atomes de fluor. Par contre, les atomes d'oxygène et la molécule d'eau n'ont pas pu être déterminés de façon certaine. Nous avons alors calculé la série différence tridimensionnelle. A côté des résidus assez intenses aux voisinages des atomes lourds, les atomes légers ont été déterminés sans équivoque. L'affinement général de la structure comportant comme paramètres les coordonnées atomiques, les coefficients d'agitation thermique isotrope et les facteurs d'échelle converge normalement. L'indice de reliabilité est abaissé à 0,175 au bout de 5 cycles. Enfin, un dernier affinement avec des coefficients d'agitation thermique anisotropes pour les atomes d'uranium et de césium a conduit à un coefficient de reliabilité $R=0,158$. Pour les deux plans de précession, avec les valeurs des facteurs de structure observés avec la longueur d'onde $K\alpha$ du molybdène, sans correction d'absorption, l'affinement général a donné un coefficient $R=0,148$. Nous n'avons pas poursuivi l'affinement vu l'imprécision des mesures résultant du très grand coefficient d'absorption linéaire du cristal. Seule la partie réelle du facteur de diffusion anormale a été introduite dans l'affinement. D'autre part, aucune correction d'extinction n'a été faite.

Résultats et discussion

Le Tableau 1 regroupe les coordonnées atomiques ainsi que les coefficients d'agitation thermique. Le Tableau 2 regroupe les valeurs de F_o et de F_c pour les plans obtenus par la méthode de Weissenberg. Les Figs. 1 et 2 montrent les projections de la structure parallèlement aux axes **b** et **c** de la maille. Nous voyons que la structure est composée d'ions binucléaires $\text{U}_2\text{O}_4\text{F}_8^{4-}$, d'ions Cs^+ et de molécules d'eau. L'ion $\text{U}_2\text{O}_4\text{F}_8^{4-}$ est formé de deux groupements uranyle UO_2^{2+} linéaires ($\text{U}-\text{O} = 1,73 \pm 0,15 \text{ \AA}$), placés parallèlement l'un à l'autre à une distance de $4,043 \pm 0,002 \text{ \AA}$. Les huit atomes de fluor sont répartis dans le plan perpendiculaire à l'axe $\text{O}-\text{U}-\text{O}$ suivant deux pentagones reliés par une arête de base (Fig. 3).

L'équation du plan moyen dans le système d'axes cristallographiques est $1,9X + 1,3Y - 3,0Z = 0$. L'angle du plan moyen avec le plan (a,c) est de 67° , avec le plan (a,b) il est de 137° , avec le plan (b,c) il est de 73° .

Tableau 3. Angles en degrés et distances interatomiques en Å caractérisant l'ion $\text{U}_2\text{O}_4\text{F}_8^{4-}$

Les écarts types sont mis entre parenthèses.

U-U'	4,043 (0,002)
U-F(1)	2,20 (0,10)
U-F(2)	2,25 (0,10)
U-F(3)	2,39 (0,10)
U-F(3')	2,39 (0,10)
U-F(4)	2,22 (0,10)
U-O(1)	1,84 (0,15)
U-O(2)	1,61 (0,17)
O(1)-U-O(2)	174 (6)
F(1)-U-F(2)	83 (6)
F(1)-U-F(4)	73 (6)
F(2)-U-F(3')	72 (6)
F(3)-U-F(3')	64 (6)
F(4)-U-F(3)	69 (6)

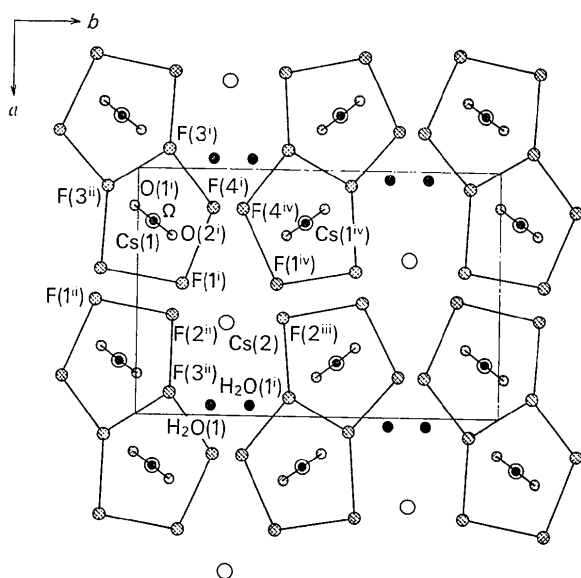


Fig. 2. Structure cristalline de $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ projetée parallèlement à l'axe c.

Les distances des atomes par rapport au plan moyen sont définies sur la Fig. 3. On peut considérer que l'ion binucléaire est formé par la condensation de deux ions mononucléaires $\text{UO}_2\text{F}_3^{3-}$ par la mise en commun d'une arête du pentagone de base. Cette condensation a pour effet d'allonger la liaison U-F ponté ($2,40 \pm 0,10$ Å) par rapport à la liaison U-F libre qui est de l'ordre de $2,20 \pm 0,10$ Å. Cette dernière valeur est celle observable également sur l'ion mononucléaire. L'ion $\text{U}_2\text{O}_4\text{F}_8^{4-}$ a approximativement la symétrie D_{2h} . On peut en effet observer 3 plans miroirs orthogonaux deux à deux : le plan contenant les ions fluor, le plan contenant les atomes d'oxygène, le dernier étant perpendiculaire aux deux autres et passant par les atomes de fluor F(3) et F(3'). La distance entre deux atomes d'uranium d'un même dimère est de 4,043 Å alors que la plus courte distance entre deux dimères différents est de 6,186 Å; le Tableau 3 regroupe les grandeurs caractéristiques de l'ion binucléaire.

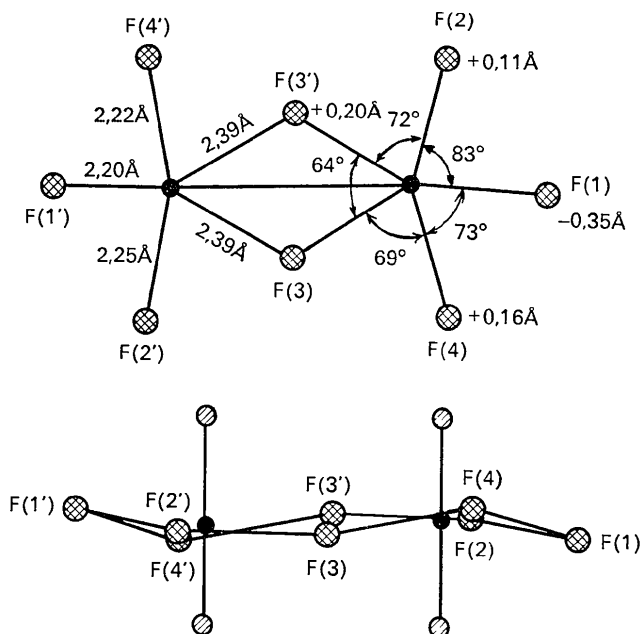


Fig. 3. L'ion binucléaire $\text{U}_2\text{O}_4\text{F}_8^{4-}$.

Tableau 4. Distances des atomes de césium avec ses plus proches voisins en Å

Cs(1) - O(1')	3,19	Cs(2) - F(2')	2,90	
O(2'')	3,38	F(3'')	3,21	Pour l'identification des atomes, voir Fig. 2
F(1''')	3,26	H ₂ O(1)	3,21	
F(3')	4,84	H ₂ O(1')	3,40	
F(3'')	3,93	F(2''')	2,98	
F(4')	4,23	F(1')	3,12	
F(4'')	2,97	F(1'v)	2,91	
		O(2')	3,46	
U - Cs(1')	4,82	U - Cs(2')	4,41	
Cs(1'')	4,61	Cs(2'')	4,84	Pour l'identification des atomes, voir Fig. 1
Cs(1''')	4,69	Cs(2''')	4,29	
Cs(1'v)	4,60	Cs(2'v)	4,52	
Cs(1'v)	4,38	Cs(2'v)	5,22	

Les ions Cs⁺ se placent autour de l'ion U₂O₄F₈⁴⁻. Par rapport à l'atome d'uranium, les dix ions césium les plus proches se trouvent à une distance de 4,29 à 5,21 Å. Les autres distances sont supérieures à 7 Å. Les ions césium Cs(2) se trouvent dans une sorte de tunnel. Chacun d'eux a pour voisins des atomes de fluor et des molécules d'eau. A l'intérieur du tunnel, la distance entre deux atomes de césium est de 4,64 Å. Les plus proches voisins du césium ainsi que leur distance à ce dernier sont répertoriés dans le Tableau 4. Les ions césium Cs(1) se trouvent dans des cavités. Les atomes voisins sont les atomes d'oxygène et de fluor. Enfin, la molécule d'eau relie deux dimères entre eux. En effet, l'atome d'oxygène de l'eau se trouve à une distance 2,76 Å de l'atome de fluor F(4'') et à 3,03 Å de l'atome F(3'''). L'angle formé par les liaisons H₂O-F(4'') et H₂O-F(3''') est de 104 ± 10°. La molécule d'eau assure donc la liaison entre deux dimères à l'aide de ponts hydrogène de force moyenne.

Le Tableau 5 regroupe les coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes lourds. L'atome d'uranium s'agit de façon privilégiée suivant une direction voisine de O-U-O tandis que les atomes de césium s'agitent suivant des ellipsoïdes ne présentant pas de directions privilégiées remarquables.

Conclusion

L'étude structurale du composé Cs₂UO₂F₄-H₂O nous a permis de mettre en évidence l'existence d'un ion binucléaire formé à partir de deux ions dipyramidales UO₂F₃²⁻ par mise en commun d'une arête de base.

Tableau 5. Les ellipsoïdes d'agitation thermique des atomes d'uranium et de césium

	Déplacement quadratique moyen en Å ²	Cosinus directeurs des axes des ellipsoïdes par rapport aux axes de la maille a, b, c' avec c' perpendiculaire à (a, b).		
Uranium	0,014	-0,68	0,03	0,73
	0,004	-0,30	0,90	-0,32
	0,003	0,68	0,44	0,60
Cs(1)	0,036	-0,60	-0,11	0,79
	0,034	-0,04	0,99	0,11
	0,009	0,80	-0,04	0,60
Cs(2)	0,038	0,81	0,18	-0,56
	0,031	0,59	-0,26	0,77
	0,011	0,01	0,95	0,31

D'autres études structurales, par diffraction des rayons X sur des monocristaux et par spectroscopies infrarouge et Raman, sont actuellement en cours au laboratoire dans le but de mettre en évidence d'autres types d'ions complexes que peut former l'ion uranyle avec les halogénures.

Références

- BRUSSET, H. & NGUYEN QUY DAO (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **C271**, 330.
 NGUYEN QUY DAO (1967). Programme de calcul de densité électronique tridimensionnelle. Article non publié.
 NGUYEN QUY DAO & PETIT, J. P. (1969). Programme de correction d'absorption. Article non publié.
 ZAITSEVA, L. L., LIPIS, L. V., FOMIN, V. V. & CHEBOTAREV, N. T. (1962). *Russ. J. Inorg. Chem.* **7**, 795.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 2015

The Crystal Structure of Oxotuberostemonine, C₂₂H₃₁NO₅*

By CAROL SAUNDERSON HUBER

Division of Biological Sciences, National Research Council of Canada, Ottawa, Canada

(Received 22 October 1971 and in revised form 17 January 1972)

The structure of oxotuberostemonine, C₂₂H₃₁NO₅, has been determined by direct methods and refined by a least-squares procedure to an *R* index of 0.074 for 1836 observed reflexions. The space group is *P*2₁2₁2₁ and the cell dimensions are *a* = 10.30 (2), *b* = 24.50 (3), *c* = 8.34 (1) Å. The lactone ring which is fused to the cyclohexene ring has been shown to form also a *spiro* junction with the pyrrolidine ring. The molecules are held together in chains by hydrogen bonds between the hydroxyl groups and lactone oxygen atoms.

Oxotuberostemonine, C₂₂H₃₁NO₅, was first isolated from the root of *Stemona tuberosa* Lour. by Kondo, Satomi & Odera (1954). It was shown by Edwards,

Feniak & Handa (1962) to be obtainable by mercuric acetate oxidation of tuberostemonine (I). Götz, Bögri & Gray (1961) had proposed two alternative structures for tuberostemonine, and additional nuclear magnetic resonance spectra enabled Edwards & Feniak

* Issued as NRCC No. 12568