

cations and anions are not arranged in approximately parallel sheets.

The structure factor and Fourier calculations were performed with the X-RAY 67 system of programs of Stewart (1967). The least-squares calculations were computed with a modified version of the ORFLS program of Busing, Martin & Levy (1962). All the remaining computations were done with locally written programs.

### References

- ANDERSON, P. W., LEE, P. A. & SAITOH, M. (1973). *Solid State Commun.* **13**, 595-598.
- BLOCH, A. N., FERRARIS, J. P., COWAN, D. O. & POEHLER, T. O. (1973). *Solid State Commun.* **13**, 753-757.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). ORFLS. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CHASSEAU, D., GAULTIER, J. & HAUW, C. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **274**, 1434-1437.
- COLEMAN, L. B., COHEN, M. J., SANDMAN, D. J., YAMAGISHI, F. G., GARITO, A. F. & HEEGER, A. J. (1973). *Solid State Commun.* **12**, 1125-1131.
- COOPER, W. F., KENNEY, N. C., EDMONDS, J. W., NAGEL, A., WUDL, F. & COPPENS, P. (1971). *Chem. Commun.* pp. 889-890.
- DALY, J., WILSON, J. D. & SANZ, F. (1973). Private communication.
- FERRARIS, J., COWAN, D. O., WALATKA, V. & PERLSTEIN, J. (1973). *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 948-949.
- FRITCHIE, C. J. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 892-898.
- GOLDBERG, I. & SHMUELI, U. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 421-431.
- HANSON, A. W. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 610-613.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040-1044.
- HERBSTEIN, F. H. (1971). *Perspectives in Structural Chemistry*, Vol. IV, pp. 166-395. New York: John Wiley.
- HOEKSTRA, A., SPOELDER, T. & VOS, A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 14-25.
- JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- MELBY, L. R., HARDER, R. J., HERTLER, W. R., MAHLER, W., BENSEN, R. E. & MOCHEL, W. E. (1962). *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 3374-3387.
- PHILLIPS, T. E., KISTENMACHER, T. J., FERRARIS, J. P. & COWAN, D. O. (1973). *Chem. Commun.* pp. 471-472.
- SHCHEGOLEV, I. F. (1972). *Phys. Stat. Sol. (A)*, **12**, 9-45.
- STEWART, J. M. (1967). X-RAY 67. Technical Report 67-58, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.
- THOMAS, J. M. (1973). *Nature, Lond.* **244**, 56-57.

*Acta Cryst.* (1974). B30, 768

## Structure Cristalline de $K_5(UO_2)_2F_9$

PAR HENRY BRUSSET, NGUYEN QUY DAO ET SADOK CHOUROU

*Institut de Chimie, Ecole Centrale des Arts et Manufactures, 92290 Chatenay-Malabry, France*

(Reçu le 8 juin 1973, accepté le 22 octobre 1973)

$K_5(UO_2)_2F_9$  crystallizes in the monoclinic system in space group  $C2/c$ :  $a=19.860$  (1),  $b=6.110$  (1),  $c=11.706$  (4) Å,  $\beta=102.58$  (4)°. The structure is composed of  $K^+$  ions and  $(UO_2)_2F_5^{5-}$  dimers. The latter can be considered as condensed ions formed by two  $UO_2F_3^-$  pentagonal bipyramids sharing one common fluorine atom. The U-O and U-F distances, respectively equal to 1.79 (8) and 2.29 (6) Å, are the same as in the original ion. However the condensation causes a torsion between the two planes formed by the fluorine atoms. The angle between these two planes is 120°. The U-U distance inside a dimer is 4.34 (1) Å. The next greatest distance between two uranium atoms is 6.10 (1) Å.  $(UO_2)_2F_5^{5-}$  dimers are surrounded by 20 potassium atoms which form a hexagonal prism with two trigonal pyramids at each end.

### Introduction

L'étude structurale du complexe  $K_5(UO_2)_2F_9$ , fait partie d'un projet d'études menées au laboratoire dans le but de mettre en évidence de nouveaux types d'ions complexes formés par l'ion uranyle avec des ions halogénures. Ce complexe est un des composés définis du système ternaire  $KF-UO_2F_2-H_2O$  (Sergienko & Davidovich, 1968). Nous nous proposons de décrire ici sa structure.

### Techniques et méthodes expérimentales

L'appareillage utilisé se compose d'un générateur de rayons X Philips PW 1010 muni d'une anticathode de molybdène, d'un goniomètre de Weissenberg et d'une chambre de précession de Buerger. Les cristaux que nous avons obtenus sont maclés pour la plupart et ont des dimensions très faibles, de l'ordre de 0,1 mm. C'est pourquoi, il nous a été difficile de leur donner la forme sphérique souhaitable pour une correction rigoureuse

du phénomène d'absorption. Le coefficient d'absorption linéaire  $\mu$  du composé  $K_5(VO_2)_2F_9$ , calculé pour la longueur d'onde  $K\alpha$  du cuivre, est de  $1250 \text{ cm}^{-1}$ . Il est de  $310 \text{ cm}^{-1}$  pour la longueur d'onde  $K\alpha$  du molybdène. Par ailleurs, l'épaisseur optima d'un cristal calculé selon la formule de Buerger (1966) est de  $0,002 \text{ cm}$  pour la longueur d'onde  $K\alpha$  du cuivre et de  $0,01 \text{ cm}$  pour celle du molybdène. Nous avons choisi un cristal ayant la forme d'un polyèdre assimilable à une sphère de rayon  $0,05 \text{ mm}$ . Le choix d'un tel cristal nous a amené à utiliser une anticathode de molybdène afin de réduire au minimum l'effet de l'absorption. Les intensités enregistrées sur films et mesurées à l'aide du microdensitomètre Joyce ont été corrigées de l'effet de Lorentz-polarisation, pour l'effet de l'absorption nous avons utilisé les facteurs numériques prélevés des *International Tables for X-ray Crystallography* (1967). La valeur  $\mu R$  pour la longueur d'onde  $K\alpha$  du molybdène est de  $1,5$ .

### Détermination de la structure

#### Rappel des caractéristiques cristallines de la maille

Le composé  $K_5(VO_2)_2F_9$  cristallise dans le système monoclinique (Staritzky, Cromer & Walker, 1956). L'observation des formes cristallines ainsi que l'absence de l'effet piezoélectrique, a conduit ces auteurs à conclure que le groupe spatial est  $C2/c$ . Les paramètres de maille que nous obtenons après affinement moyennant le diagramme de poudre sont:  $a = 19,860 \pm 0,001$ ,  $b = 6,110 \pm 0,001$ ,  $c = 11,706 \pm 0,004 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102,58 \pm 0,04^\circ$ . Nous avons observé, outre les lois d'extinction générales du groupe  $C2/c$ , la loi d'extinction spéciale  $k + l = 2n + 1$  ( $h + l = 2n + 1$ ). Sur les 930 réflexions enregistrées, seules 5 réflexions n'ont pas obéi à cette loi. Cette loi d'extinction spéciale correspond soit aux positions spéciales  $4(d)$  et  $4(c)$ , soit, comme nous verrons ultérieurement à l'existence d'un pseudo-plan miroir à la cote  $y = \frac{1}{4}$ . La maille élémentaire contient 4 groupements formulaires. Par simple considération des symétries du groupe spatial nous pouvons placer un atome d'uranium deux atomes de potassium, deux atomes d'oxygène et quatre atomes de fluor en position générale. En position spéciale, de multiplicité 4, nous devons trouver un atome de potassium et un atome de fluor.

#### Localisation des atomes d'uranium et de potassium

Les projections de la fonction de Patterson parallèlement aux 3 axes de la maille ont été calculées à l'aide

du photosommateur de Von Eller. A partir des pics les plus intenses de la projection  $ac$  de la fonction de Patterson, nous obtenons quatre hypothèses possibles pour les coordonnées de l'atome d'uranium et de potassium (Tableau 1). Les deux hypothèses 3 et 4 ont été éliminées par un calcul de remise à l'échelle absolue. En effet, avec les hypothèses 1 et 2, le nuage de points pour toutes les strates de Weissenberg se concentre autour d'une droite de pente 0,20; avec les hypothèses 3 et 4, nous obtenons pour toutes les strates  $hkl$  ( $k = 2n + 1$ ) un nuage de points qui n'a pas l'allure d'une droite.

Examinons donc en détail l'ensemble des positions atomiques de ces deux hypothèses. La Fig. 1 montre les positions des atomes lourds autour de leurs éléments de symétrie dans la maille; nous constatons que pour passer d'une hypothèse à l'autre, il suffit de faire une translation ayant pour composantes  $(\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4})$  pour l'ensemble des atomes. Dans l'hypothèse 1, les atomes d'uranium les plus proches U(1) et U(2) sont reliés par l'axe binaire parallèle à  $\mathbf{b}$  et se trouvant à  $x = \frac{1}{2}$  et  $z = \frac{1}{4}$ ; d'autre part, l'atome K(3) se trouve en position spéciale correspondant au site d'un centre d'inversion  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$ . Pour l'hypothèse 2, les atomes d'uranium U(1') et U(2') sont reliés par un centre d'inversion situé à  $x = \frac{1}{4}$ ,  $y = \frac{1}{4}$ ,  $z = 0$ , et l'atome K'(3) se trouve sur l'axe binaire à la position  $(0, y, \frac{1}{4})$ . Cristallographiquement ces deux hypothèses ne sont donc pas équivalentes, cependant, tant que nous ne considérons que les positions de ces atomes lourds, ces deux hypothèses sont identiques. En effet, comme tous ces atomes se trouvent dans le plan  $y = \frac{1}{4}$ , ce plan devient donc un plan miroir. Tout se passe comme si pour l'hypothèse 1 nous avons ajouté un centre d'inversion au site  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  et pour l'hypothèse 2 un axe binaire parallèle à  $\mathbf{b}$  et se trouvant à  $x = \frac{1}{4}$  et  $z = 0$ . La translation  $(\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4})$  correspond maintenant à un simple changement d'origine. L'une des conséquences dues aux positions particulières des atomes lourds qui se trouvent maintenant dans le pseudo-plan miroir à la cote  $y = \frac{1}{4}$ , c'est qu'il existe, en plus des lois d'extinction générales du groupe  $C2/c$ , la loi d'extinction spéciale  $k + l = 2n + 1$ . Cela peut être déduit simplement de l'expression du facteur de structure du groupe. Les cinq réflexions qui n'ont pas obéi à cette loi de pseudo-extinction sont dues à des atomes légers. La deuxième conséquence due à l'existence du pseudo-plan miroir à  $y = \frac{1}{4}$ , a été la difficulté d'éliminer l'une des deux hypothèses. Nous étions ainsi obligé de les mener de front jusqu'au stade final de la recherche de la structure. La détermination de la bonne hypothèse

Tableau 1. Hypothèses sur les positions des atomes d'uranium et de potassium

Coordonnées	Hypothèse 1				Hypothèse 2			
	K(1)	K(2)	K(3)	U	K(1)	K(2)	K(3)	U
$x$	0,022	0,18	0,25	0,115	0,27	0,07	0,50	-0,135
$y$	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
$z$	0,40	0,15	0,50	-0,20	0,16	0,10	0,25	0,05

n'a été possible que grâce à la détermination de l'atome de fluor en position spéciale. La troisième conséquence est que la localisation des atomes de fluor et d'oxygène devient beaucoup plus difficile. Pour tous les affinements effectués, nous avons utilisé le programme d'affinement de Busing, Martin & Levy. Les calculs ont été faits à l'aide de l'ordinateur CDC 3600 du Centre de Calcul CIRCE d'Orsay. Les valeurs des facteurs de diffusion atomique introduits sont ceux qui correspondent à l'uranium et l'oxygène neutres; le potassium à l'état  $K^+$  et le fluor à l'état  $F^-$ .

Dans un premier affinement effectué simultanément pour les deux hypothèses, nous introduisons seulement l'atome d'uranium et nous avons affiné sur les coefficients d'échelle et les paramètres  $x, y, z$  et  $B$  (isotrope). Le facteur  $R$  passe de la valeur 0,210 à 0,180 après quatre cycles d'affinement pour les deux hypothèses. Le paramètre  $y_u$  ne s'écarte que très peu de sa valeur initiale 0,25. Dans un deuxième affinement, nous introduisons les atomes d'uranium et de potassium. Pour la première hypothèse, l'affinement converge normalement. Après quatre cycles,  $R$  passe à la valeur 0,130. Pour la deuxième hypothèse, une première anomalie apparaît. En effet, pour cette hypothèse, l'atome  $K(3)$  occupe la position spéciale  $4(e)$ :  $(0, y, \frac{1}{4})$ . Nous devons donc pouvoir affiner sur le paramètre  $y$ . Or un tel affinement ne converge pas. Par contre, lorsque nous bloquons  $y$  à 0,25, l'affinement converge normalement et la valeur de  $R$  passe à 0,130. Malgré cette anomalie, nous avons continué à travailler avec les deux hypothèses pour la localisation des atomes légers. Dans un troisième affinement, nous avons introduit les facteurs de diffusion atomique corrigés de la diffusion anormale (partie réelle et imaginaire). Cet affinement porte sur l'ensemble des paramètres définis plus haut et nous avons en plus rendu anisotrope l'agitation thermique de l'atome d'uranium. Nous arrivons ainsi à faire baisser la valeur de  $R$  jusqu'à 0,11 après quatre cycles d'affinement.

#### Densité électronique tridimensionnelle et localisation des atomes légers

Les densités électroniques et les séries différences ont été calculées à l'aide du programme écrit par Nguyen Quy Dao (1972) pour l'ordinateur IBM 1130. Ce calcul a été effectué pour les deux hypothèses 1 et 2.

Nous avons commencé par calculer la densité électronique faisant intervenir les signes des facteurs de structure calculés pour l'uranium seul, ces données sont obtenues à partir du premier affinement. L'examen de cette densité permet d'observer nettement les pics dus aux atomes d'uranium et de potassium. Nous confirmons ainsi les positions de ces atomes déduites des projections de la série différence. Une deuxième série tridimensionnelle a été ensuite calculée dans le but de mettre en évidence les atomes légers. Dans cette série, la contribution de l'atome d'uranium à la densité électronique a été soustraite. Nous devons donc pouvoir observer les pics dus aux atomes de potassium et

aux atomes légers. Comme les séries tridimensionnelles se font à une échelle arbitraire pour la densité électronique, cette série nous a permis de comparer les pics observés. Comme nous connaissons les pics dus aux atomes de potassium ( $K^+ = 18 e$ ) les autres pics d'intensité deux fois plus faibles sont dus aux atomes légers ( $F^-$  et  $O^- = 10 e$ ). Nous avons observé sur cette série 14 pics dont le poids est environ moitié de celui des atomes de potassium et ils sont répartis deux à deux de façon symétrique par rapport au pseudoplan miroir  $y = \frac{1}{4}$ . Les coordonnées de ces pics figurent dans le Tableau 2. Le fait que ces pics aient un poids moitié de ceux dus aux atomes de potassium montre qu'il ne s'agit pas d'une structure statistique. Afin d'être sûr que certains de ces pics ne sont pas des pics parasites, nous avons calculé une nouvelle série différence où nous avons retranché la contribution des atomes d'uranium et de potassium. Nous observons sur cette série encore plus nettement les 14 pics observés sur la série précédente. Donc ces pics ne peuvent pas être des pics parasites, mais doivent correspondre aux atomes légers dédoublés.

Tableau 2. Coordonnées des pics observés sur la série différence tridimensionnelle correspondant aux atomes légers

N° du pic	x	y	z	Attribution
1	0,36	0	0,15	O(1)
1'	0,36	0,5	0,15	O'(1)
2	0,42	0	0,30	O(2)
2'	0,42	0,5	0,30	O'(2)
3	0,30	0,25	0,30	F(1)
4	0,30	0,15	0,09	F(2)
4'	0,30	0,35	0,09	F'(2)
5	0,445	0,20	0,06	F(3)
5'	0,445	0,30	0,06	F'(3)
6	0,435	0,45	0,39	F(4)
6'	0,345	0,05	0,39	F'(4)
7	0,5	0,40	0,25	F(5)
7'	0,5	0,10	0,25	F'(5)

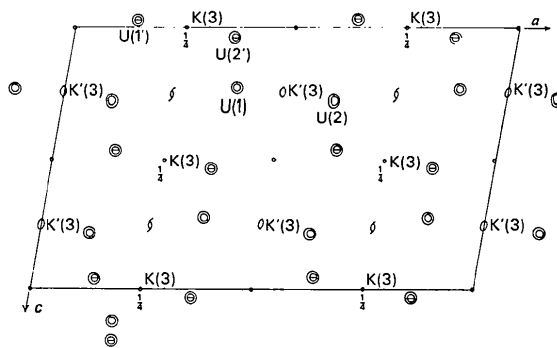


Fig. 1. Position des atomes lourds pour les hypothèses 1 et 2 dans la section  $y = \frac{1}{4}$ . ⊙ Atomes d'uranium correspondant à l'hypothèse 1. ⊖ Atomes d'uranium correspondant à l'hypothèse 2.

(a) *Elimination de l'hypothèse de structure n°2*

L'examen de séries différences calculées à partir des hypothèses de structure 1 et 2 montre que nous pouvons désormais écarter définitivement l'hypothèse 2; en effet, aucun des 14 pics dus aux atomes légers de cette hypothèse ne se trouve en position spéciale de multiplicité 4. Or, nous savons qu'il existe au moins un atome de fluor qui doit se trouver en position spéciale. Au contraire, pour l'hypothèse 1, les pics n° 7 et 7' (Tableau 2) se trouvent sur l'axe binaire à  $x=0$  et  $z=\frac{1}{4}$  et sont symétriques, comme nous devons nous y attendre par rapport au pseudo-plan miroir à  $y=\frac{1}{4}$ .

(b) *Localisation des atomes légers*

Afin de résoudre la difficulté qui consiste à choisir quels sont les pics dus à la structure réelle, nous avons commencé par calculer les distances U-atomes légers. Les distances U-1, U-1', U-2 et U-2' sont de l'ordre de 1,80 Å; d'autre part, les angles 1-U-2 et 1'-U-2' sont approximativement de 180°; or, nous savons que l'ion uranyle est linéaire et la distance U-O est de l'ordre de 1,8 Å. Les pics 1, 1', 2, et 2' correspondent aux atomes d'oxygène. Il suffit donc d'en prendre une paire. L'autre paire est due à la structure symétrique. Les autres pics, à des distances de l'ordre de 2,25 Å, proviennent des atomes de fluor. Connaissant l'axe de l'ion uranyle, nous avons choisi les atomes de fluor de la structure en cherchant si parmi les pics observés nous pouvons trouver cinq pics qui peuvent être dans un plan approximativement perpendiculaire à l'axe O-U-O. Nous avons effectivement trouvé, parmi les dix pics restant, cinq désignés dans le Tableau 2 par les numéros 3 à 7. Nous les avons considérés comme appartenant à la structure réelle.

(c) *Affinement général de la structure*

Un dernier affinement a été effectué avec tous les atomes de la structure; après six cycles d'affinement portant sur les coefficients d'échelle des différentes strates et les coordonnées des atomes, l'atome d'uranium étant anisotrope, les autres coefficients d'agitation thermique restent isotropes; le facteur  $R$  passe de 0,11 à 0,088; les variations sur les paramètres sont au maximum de l'ordre de  $\frac{1}{10}$  de la valeur des écarts types. Enfin nous avons effectué une dernière série différence dans laquelle nous avons soustrait la contribution de tous les atomes de la structure. Nous avons observé sur cette série seulement deux pics résiduels d'intensité 5 e Å<sup>-3</sup> autour de la position de l'atome d'uranium, aucun autre pic n'a été observé par ailleurs. Nous don-

nons dans le Tableau 3 les coordonnées affinées de tous les atomes.\*

Tableau 3. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique*

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

(a) *Coordonnées atomiques*

	$x$	$y$	$z$
U	0,11222 (8)	0,249 (2)	0,2161 (1)
K(1)	0,0218 (5)	0,236 (6)	0,4150 (9)
K(2)	0,1835 (5)	0,233 (4)	0,1312 (8)
K(3)	0,25	0,25	0,50
F(1)	0,296 (2)	0,199 (5)	0,302 (3)
F(2)	0,304 (2)	0,103 (7)	0,082 (3)
F(3)	0,435 (2)	0,174 (7)	0,060 (3)
F(4)	0,411 (2)	0,435 (6)	0,396 (3)
F(5)	0,50	0,398 (9)	0,25
O(1)	0,418 (2)	0,005 (9)	0,277 (4)
O(2)	0,357 (2)	0,524 (5)	0,155 (3)

(b) *Facteurs d'agitation thermique*

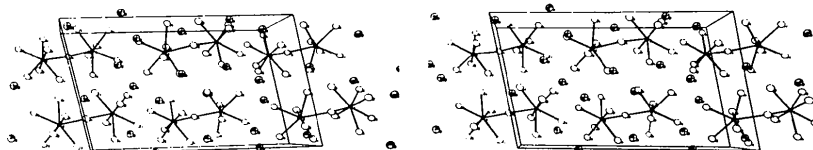
U (anisotrope)		K, F, O (isotrope)	
$I$	$J$		
	$\beta_{ij}$		
1	1	0,00058 (2)	K(1) 2,1 (2)
2	2	0,0083 (3)	K(2) 1,9 (2)
3	3	0,00117 (6)	K(3) 1,9 (2)
1	2	0,0012 (3)	F(1) 2,0 (5)
1	3	0,00021 (3)	F(2) 2,2 (5)
2	3	0,0023 (5)	F(3) 2,5 (5)
			F(4) 1,9 (5)
			F(5) 2,2 (7)
			O(1) 2,5 (8)
			O(2) 0,9 (4)

**Description de la structure**

La Fig. 2 représente la vue stéréoscopique de la structure du composé  $K_5(UO_2)_2F_9$ . Nous constatons que la structure est composée d'ions binucléaires  $(UO_2)_2F_9^{5-}$  entourés d'ions  $K^+$ .

*L'ion binucléaire  $(UO_2)_2F_9^{5-}$* 

L'ion complexe observé dans la structure, peut être considéré comme formé par la condensation de deux ions  $UO_2F_5^{3-}$  ayant la forme d'une bipyramide pentagonale. Pour chaque bipyramide de l'ion bicondensé, l'axe est constitué par l'ion  $UO_2^{2+}$  pratiquement linéaire (l'angle O-U-O est égal à  $178 \pm 3^\circ$ ) la distance

Fig. 2. Vue stéréoscopique de la structure du composé  $K_5(UO_2)_2F_9$ .

\* Une liste de facteurs de structure a été déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30257, 8 pp.). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, CH1 1NZ, Angleterre.

moyenne U-O dans l'ion  $UO_2^{2+}$  est de  $1,79 \pm 0,08 \text{ \AA}$  (Tableau 4). Les cinq atomes de fluor, se placent pratiquement dans un plan perpendiculaire à l'axe O-U-O. La distance U-F libre est de 2,29, celle de U-F ponté est de 2,35 Å. Le pentagone de base est régulier puisque les angles F-U-F sont de  $72 \pm 2^\circ$  en moyenne (Fig. 3). La condensation des deux bipyramides  $UO_2F_3^-$  pour donner lieu à l'ion binucléaire  $(UO_2)_2F_9^-$  se fait par mise en commun d'un sommet du pentagone. Cependant, les axes des deux bipyramides ne sont pas parallèles, mais font un angle qui est celui des deux plans moyens des atomes de fluor ayant pour valeur  $120^\circ$ . L'angle U(1)-F(5)-U(2) est de  $135^\circ$ , la distance entre deux atomes d'uranium appartenant aux deux bipyramides liées est de  $4,34 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . L'équation du plan moyen formé par les atomes d'uranium les atomes de fluor F(1), F(3), F(4), F(5), F(2) est la suivante:

$$0,75x - 2,12y + 0,70z = 4,56.$$

L'angle que fait ce plan avec l'axe binaire  $y$  est de  $31^\circ$ , alors que l'angle entre ce plan et les plans principaux sont de  $68^\circ$  pour le plan  $ab$  et  $66^\circ$  pour le plan  $bc$ . Les écarts des atomes par rapport au plan moyen sont rapportés dans le Tableau 5. Nous constatons que ces

Tableau 4. Distances et angles caractéristiques de l'ion  $(UO_2)_2F_9^-$

O(1)-U—O(2)	178 (4) °	U(1)-U(2)	4,34 (1) Å
O(1)-U—F(1)	86 (4)	U—O(1)	1,71 (8)
O(1)-U—F(2)	94 (4)	U—O(2)	1,87 (8)
O(1)-U—F(3)	89 (4)	U—F(1)	2,29 (6)
O(1)-U—F(4)	94 (4)	U—F(2)	2,21 (6)
O(1)-U—F(5)	92 (4)	U—F(3)	2,27 (6)
O(2)-U—F(1)	93 (4)	U—F(4)	2,34 (6)
O(2)-U—F(2)	87 (4)	U—F(5)	2,35 (6)
O(2)-U—F(3)	92 (4)	O(1)-F(1)	2,77 (10)
O(2)-U—F(4)	84 (4)	O(1)-F(2)	2,91 (10)
O(2)-U—F(5)	86 (4)	O(1)-F(3)	2,83 (10)
F(1)-U—F(2)	73 (2)	O(1)-F(4)	3,00 (10)
F(2)-U—F(3)	74 (2)	O(1)-F(5)	2,96 (10)
F(3)-U—F(5)	71 (2)	O(2)-F(1)	3,05 (10)
F(5)-U—F(4)	70 (2)	O(2)-F(2)	2,84 (10)
F(5)-U—F(1)	71 (2)	O(2)-F(3)	2,99 (10)
F(2)-O(1)-F(3)	56 (2)	O(2)-F(5)	2,92 (10)
F(3)-O(1)-F(5)	55 (2)	F(1)-F(2)	2,68 (8)
F(4)-O(1)-F(5)	54 (2)	F(2)-F(3)	2,70 (8)
F(4)-O(1)-F(1)	56 (2)	F(3)-F(5)	2,69 (8)
F(1)-O(2)-F(2)	54 (2)	F(5)-F(4)	2,72 (8)
F(2)-O(2)-F(3)	55 (2)	F(4)-F(1)	2,72 (8)
F(3)-O(2)-F(5)	54 (2)	O(2)-F(4)	2,84 (10)
F(4)-O(2)-F(5)	56 (2)		
F(4)-O(2)-F(1)	54 (2)		
U—F(5)-U	135 (2)		
F(1)-O(1)-F(2)	56 (2)		

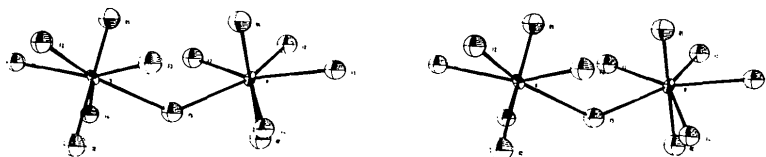


Fig. 3. Vue stéréoscopique de l'ion  $(UO_2)_2F_9^-$ .

écarts sont supérieurs aux écarts types des positions atomiques; cependant, ils restent assez faibles. Le Tableau 6 montre les déplacements quadratiques moyens de l'atome d'uranium ainsi que leur direction rapportée aux trois axes trirectangles définis par:  $x$  identique à  $a$ ,  $y$  identique à  $b$ ,  $z$  perpendiculaire au plan  $xy$ . Nous constatons que la direction de la plus grande agitation n'est pas la même que celle de l'axe O-U-O, mais fait un angle de  $60^\circ$  environ avec cet axe; elle est donc parallèle à l'axe O-U-O de la bipyramide jumelle.

Tableau 5. Ecart des atomes par rapport au plan moyen (Å)

U	F(1)	F(2)
0,25	0,02	-0,25
F(3)	F(4)	F(5)
0,10	-0,16	0,02

Tableau 6. Déplacements quadratiques moyens de l'atome d'uranium et leurs directions

Les directions sont données par les trois cosinus directeurs par rapport à un système d'axes trirectangles.

Déplacement quadratique moyen	Direction		
	H(1)	H(2)	H(3)
0,0228	0,378	0,809	0,449
0,0083	0,860	-0,127	-0,495
0,0020	0,343	-0,573	0,744

#### Le polyèdre de coordination de l'ion $(UO_2)_2F_9^-$

Lorsque nous considérons l'ensemble de la structure, nous pouvons définir un polyèdre constitué d'ions  $K^+$  entourant l'ion  $(UO_2)_2F_9^-$  (Fig. 4). Ce polyèdre est un prisme hexagonal terminé par deux pyramides trigonales. Chaque sommet du polyèdre est occupé par un atome de potassium, mais en plus, il y a un atome au milieu de chaque arête du prisme; il y a donc en tout 20 atomes de potassium entourant l'ion  $(UO_2)_2F_9^-$ ; le Tableau 7 résume les principales distances entre les atomes de potassium et les autres atomes de la structure. Nous constatons que la distance la plus courte entre un atome de potassium et un atome de fluor est de  $2,50 \pm 0,06 \text{ \AA}$ , la distance moyenne K-F est de  $2,80 \text{ \AA}$ , alors que la distance K-O est de  $2,90 \pm 0,08 \text{ \AA}$ .

La succession des polyèdres dans la maille se fait de la manière suivante: lorsqu'on effectue la section par le plan  $y = \frac{1}{4}$ , on obtient alternativement des sections longitudinales du polyèdre qui ont la forme d'un hexagone et conjointement des faces longitudinales du polyèdre

qui ont la forme d'un parallélogramme. La Fig. 5 représente l'enchaînement de ces polyèdres dans le plan de cote  $y = \frac{1}{4}$ .

Tableau 7. Distances entre les trois atomes de potassium et les atomes les plus proches

K(1)-O(1)	2,87 (6) Å
K(1)-2F(3)	2,70 (6)
K(1)-2F(4)	2,60 (6)
K(1)-F(5)	2,80 (6)
K(2)-O(1)	2,97 (6)
K(2)-F(4)	2,60 (6)
K(2)-2F(2)	2,73 (6)
K(2)-F(1)	2,96 (6)
K(2)-F(3)	2,93 (6)
K(3)-2O(1)	2,83 (6)
K(3)-2F(1)	2,69 (6)
K(3)-2F(2)	2,50 (6)
K(1)-U(1)	4,20
K(2)-U(1)	3,80
K(3)-U(1)	4,50

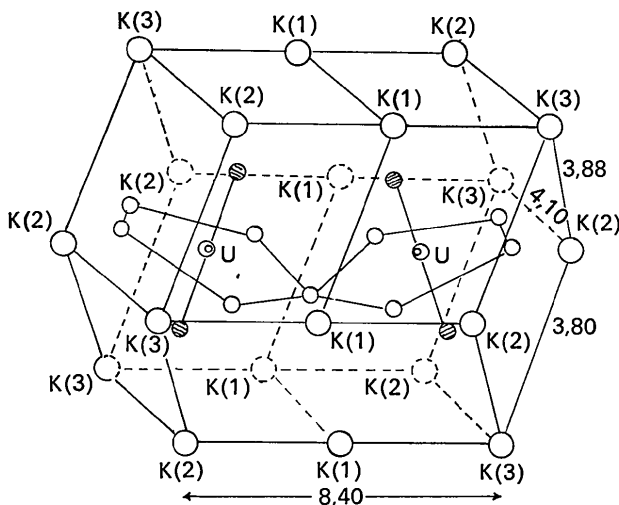


Fig. 4. Polyèdre de coordination de l'ion  $(\text{UO}_2)_2\text{F}_9^{3-}$ .

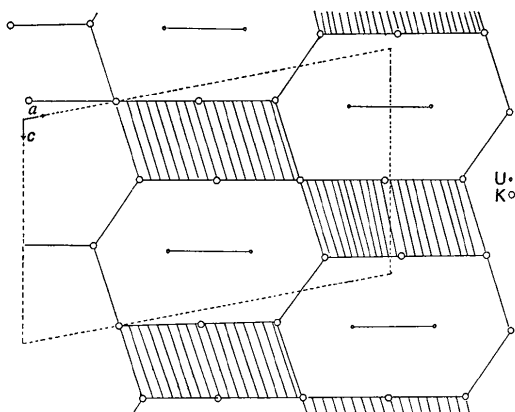


Fig. 5. Enchaînement des polyèdres de coordination dans le plan  $y = \frac{1}{4}$ .

## Discussion

La structure du composé  $\text{K}_5(\text{UO}_2)_2\text{F}_9$  est donc constituée d'ions binucléaires  $(\text{UO}_2)_2\text{F}_9^{3-}$  formés par la mise en commun d'un atome de fluor entre deux ions  $\text{UO}_2\text{F}_5^{3-}$ . Cette condensation ne change pratiquement pas la configuration de l'ion  $\text{UO}_2\text{F}_5^{3-}$ , puisque les distances U-F et U-O restent égales, aux erreurs expérimentales près, à celles de l'ion  $\text{UO}_2\text{F}_5^{3-}$ . Par contre, la condensation fait incliner l'axe de chaque bipyramide par rapport à l'autre d'un angle ayant pour valeur  $120^\circ$ . Nous remarquons que dans un autre type de condensation observé déjà pour l'ion  $(\text{UO}_2)_2\text{F}_8^{4-}$  (Nguyen Quy Dao, 1972; Brusset, Nguyen Quy Dao & Rubinstein-Auban, 1972) où les deux ions  $\text{UO}_2\text{F}_5^{3-}$  se partagent deux atomes de fluor; les axes des bipyramides accolées restent parallèles. Pour cette dernière condensation, la longueur de la liaison U-F ponté (2,40 Å) est plus grande que celle de la liaison U-F libre (2,25 Å); et la base pentagonale se trouve déformée puisque l'angle que font les deux liaisons U-F pontées est de  $62 \pm 3^\circ$  au lieu de  $72^\circ$  pour l'angle entre deux liaisons U-F libres. Enfin signalons que la distance U-U pour l'ion bicondensé avec mise en commun d'un sommet est de 4,34 Å, alors qu'elle est de 4,04 Å pour le deuxième type de condensation.

Nous pouvons, par ailleurs, comparer la structure du composé  $\text{K}_5(\text{UO}_2)_2\text{F}_9$  à celle du composé  $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$  où nous avons remarqué le même type de condensation. En effet, la structure de ce composé est formée de groupements  $\text{UO}_2\text{O}_5$  ayant la forme bipyramide pentagonale; ces groupements se condensent, pour donner des chaînes bidimensionnelles, de deux manières différentes, l'une consiste en la mise en commun d'une arête comme dans l'ion  $(\text{UO}_2)_2\text{F}_8^{4-}$  et l'autre par la mise en commun d'un sommet comme nous avons observé pour l'ion  $(\text{UO}_2)_2\text{F}_9^{3-}$ . Nous avons constaté encore dans cette structure que pour le premier type de condensation les axes uranium O-U-O sont parallèles alors que pour le deuxième type; les axes O-U-O sont inclinés l'un par rapport à l'autre.

Nous remercions M Jean Horning, Chef de Travaux à l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures pour son aide matérielle.

## Références

- BUERGER, M. J. (1966). *X-ray Crystallography*, p. 180. New York: John Wiley.
- BRUSSET, H., NGUYEN QUY DAO & RUBINSTEIN-AUBAN, A. (1972). *Acta Cryst.* B28, 2617-2619.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1967). Vol. II. Birmingham: Kynoch Press.
- NGUYEN QUY DAO (1972). *Acta Cryst.* B28, 2011-2015.
- SERGIENKO, V. I. & DAVIDOVICH, R. L. (1968). *Izv. Sib. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* 9, 71-77.
- STARITZKY, E., CROMER, D. T. & WALKER, D. I. (1956). *Anal. Chem.* 28, 1355-1355.