

Structure Cristalline de  $\text{FeU}_2\text{S}_5$ 

PAR HENRI NOËL, MICHEL POTEL ET JEAN PADIOU

Laboratoire de Chimie Minérale B, Equipe de Recherche Associée au CNRS, Université de Rennes, Avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes Cedex, France

(Reçu le 15 septembre 1975, accepté le 22 septembre 1975)

**Abstract.**  $\text{FeU}_2\text{S}_5$ , monoclinic,  $C2/c$ ,  $a=14.697$  (5),  $b=6.326$  (3),  $c=7.024$  (5) Å,  $\beta=96^\circ 30'$  (3),  $Z=4$ ,  $D_m=6.97$ ,  $D_x=7.09$  g cm $^{-3}$ . Fe is octahedrally coordinated by sulphur and the uranium coordination polyhedron is a bicapped trigonal prism. This structure is related to that of  $\text{CrUS}_3$  and can be considered as an anti- $\text{Fe}_3\text{C}_2$  type structure.

**Introduction.** Les chalcogénures ternaires  $\text{FeU}_2\text{S}_5$ ,  $\text{FeU}_2\text{Se}_5$  et  $\text{CoU}_2\text{S}_5$  sont des composés isotypes récemment isolés dans l'étude des systèmes uranium-élément de transition 3d-soufre (Noël, Padiou & Prigent, 1971; Noël, 1973, 1974). Des monocristaux de  $\text{FeU}_2\text{S}_5$  ont été préparés par la méthode de transport en phase gazeuse en utilisant le brome (introduit sous forme  $\text{UBr}_4$ ) ou le chlore ( $\text{FeCl}_3$ ) comme agent de transport. Les conditions d'enregistrement et l'exploitation des intensités diffractées par un monocristal usé en sphère ( $r=9,5 \cdot 10^{-3}$  cm;  $\mu r=6,2$ ) sont identiques à celles décrites à propos de  $\text{CrU}_8\text{S}_{17}$  (Noël, Potel & Padiou, 1975). Sur 1440 réflexions mesurées, 1300 ont été conservées [ $\sigma(I)/I < 1$ ] correspondant à 776 plans indépendants.

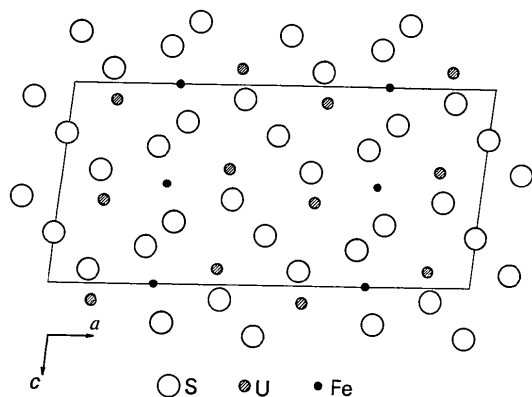


Fig. 1. Projection de la structure suivant [010].

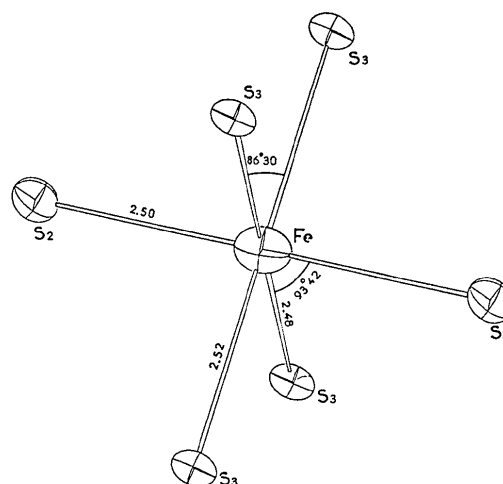


Fig. 2. Environnement du fer.

Les huit atomes d'uranium de la maille élémentaire ont été localisés par résolution de la fonction de Patterson, à partir de la position 8(f) du groupe spatial  $C2/c$  (no. 15) (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1969). Une synthèse de Fourier différence nous a ensuite permis de localiser les atomes de fer et de soufre. Quatre cycles d'affinements portant sur les positions atomiques et les facteurs d'agitation isotrope  $B$  conduisent au facteur  $R=0,051$ . Après quatre cycles supplémentaires portant sur les positions et les paramètres d'anisotropie  $\beta_{ij}$ ,  $R=0,036$ .

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont donnés dans le Tableau 1.\*

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31437: 4 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. Paramètres atomiques

Les facteurs de température  $\beta_{ij}$  ( $\times 10^4$ ) sont de la forme:  $\exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ .

Site	$x$	$y$	$z$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$	$B(\text{Å})^2$	
Fe	4d	0,25	0,25	0,50	19(1)	77 (9)	55 (5)	-1 (2)	5 (2)	-2 (5)	1,39
U	8f	0,10555 (4)	0,21972 (9)	0,08147 (8)	11,2 (2)	61 (1)	30,6 (8)	-2,0 (5)	4,0 (3)	1 (1)	0,87
S(1)	4e	0	0,9116 (9)	0,25	15 (2)	55 (12)	36 (9)	0	7 (3)	0	1,00
S(2)	8f	0,0891 (2)	0,3798 (6)	0,4282 (5)	12 (1)	78 (9)	49 (6)	2 (2)	7 (2)	-10 (6)	1,12
S(3)	8f	0,2804 (2)	0,4200 (6)	0,1880 (5)	12 (1)	63 (8)	32 (6)	0 (3)	6 (2)	1 (5)	0,93

**Discussion.** Tous les atomes sont distribués dans des plans parallèles à  $(\mathbf{b}, \mathbf{c})$  (Fig. 1).<sup>\*</sup> Les atomes de fer, situés sur un centre de symétrie, sont au centre d'un octaèdre d'atomes de soufre avec une distance moyenne  $\text{Fe-S} = 2,50 \text{ \AA}$  (Fig. 2).<sup>\*</sup> Les octaèdres forment des chaînes bidirectionnelles en échangeant quatre sommets. La coordinence de l'uranium est de type 8-prismatique (Fig. 3),<sup>\*</sup> avec une distance moyenne  $\text{U-S}$  égale à  $2,83 \text{ \AA}$ . Les prismes sont reliés par les arêtes  $\text{S}(1)\text{-S}(3)$  et les sommets  $\text{S}(2)$  et constituent ainsi des nappes parallèles au plan  $(\mathbf{b}, \mathbf{c})$ . Cet arrangement est identique à celui rencontré dans un autre sulfure mixte:  $\text{CrUS}_3$  (Noël, Padiou & Prigent, 1975) où les nappes de prismes sont parallèles à  $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ . Les paramètres  $a = 7,16$ ,  $b = 6,09 \text{ \AA}$  de  $\text{CrUS}_3$  sont d'ailleurs comparables aux paramètres  $c$  et  $b$  de  $\text{FeU}_2\text{S}_5$ . On trouve dans ces deux structures le même assemblage spatial Prisme-Octaèdre-Prisme qui constitue la demi maille  $(a/2, b, c)$  de  $\text{FeU}_2\text{S}_5$ , mais dans ce composé les nappes de prismes sont accolées deux par deux en échangeant des arêtes  $\text{S}(1)\text{-S}(1)$  (Fig. 4).<sup>\*</sup> Les séquences sont de type  $\text{O-P-O-P}$  dans la direction  $[001]$  de  $\text{CrUS}_3$  et  $\text{P-O-P-P-O-P}$  dans la direction  $[100]$  de  $\text{FeU}_2\text{S}_5$ .

Il existe une analogie remarquable dans l'arrangement des polyèdres de coordination entre les structures de  $\text{CrUS}_3$  et  $\text{FeU}_2\text{S}_5$  d'une part, et de la cémentite  $\text{Fe}_3\text{C}$  et du carbure de Hagg  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  d'autre part.

Dans ces deux carbures, ce sont les atomes de fer qui définissent la coordinence prismatique de l'atome de carbone (Sénateur & Fruchart, 1963) et les sites octaédriques définis entre les nappes de prismes dans  $\text{Fe}_3\text{C}$  et entre les doubles nappes dans  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  sont inoccupés. Les mailles cristallines étant comparables et les groupes de symétrie identiques, on peut considérer les structures de  $\text{CrUS}_3$  et de  $\text{FeU}_2\text{S}_5$  comme des antistructures type  $\text{Fe}_3\text{C}$  et  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  respectivement.

<sup>\*</sup> Les figures ont été tracées à l'aide du programme *ORTEP* (Johnson, 1965).

### Références

- International Tables for X-ray Crystallography* (1969). Vol. I, p. 101. Birmingham: Kynoch Press.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6-3794, révisé en 1971.  
 NOËL, H. (1973). *C. R. Acad. Sci. Paris, Série C*, **277**, 463-464.

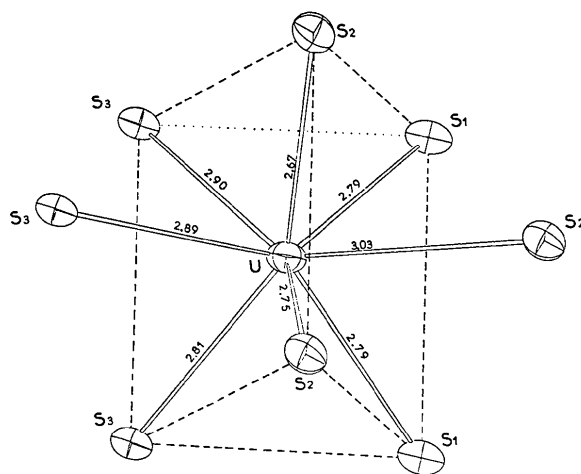


Fig. 3. Environnement de l'uranium. Les tirets représentent les arêtes du prisme.

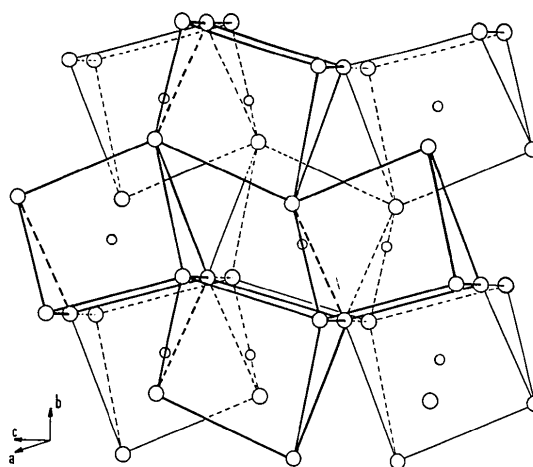


Fig. 4. Double nappe de prismes dans  $\text{FeU}_2\text{S}_5$ .

- NOËL, H. (1974). *C. R. Acad. Sci. Paris, Série C*, **279**, 513-515.  
 NOËL, H., PADIOU, J. & PRIGENT, J. (1971). *C. R. Acad. Sci. Paris, Série C*, **272**, 206-208.  
 NOËL, H., PADIOU, J. & PRIGENT, J. (1975). *C. R. Acad. Sci. Paris, Série C*, **280**, 123-126.  
 NOËL, H., POTEL, M. & PADIOU, J. (1975). *Acta Cryst.* **B31**,  
 SÉNATEUR, J. P. & FRUCHART, R. (1963). *C. R. Acad. Sci. Paris, Série C*, **256**, 3114-3117.