

Structure Cristalline de Bis(tétraéthylammonium) Tétrachlorodioxouranium(VI)

PAR C. BOIS ET NGUYEN QUY DAO

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

ET N. RODIER

*Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences
Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.B. Clément, 92290 Chatenay Malabry, France*

(Reçu le 15 juillet 1975, accepté le 17 octobre 1975)

$[(C_2H_5)_4N]_2UO_2Cl_4$ crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$: $a=9.997$ (5), $b=10.064$ (5), $c=12.914$ (5) Å; $\alpha=90.00$ (5), $\beta=90.69$ (5), $\gamma=90.00$ (5)°. The structure is composed of $[(C_2H_5)_4N]^+$ and $UO_2Cl_4^{2-}$ ions, which present respectively T_d and D_{4h} symmetry. Characteristics of the last ion are: $U-O=1.76$ (2) Å; $U-Cl=2.67$ (1) Å. The reliability index for 2345 reflexions is 0.048.

Introduction

La structure cristalline du composé $[(C_2H_5)_4N]_2UO_2Cl_4$ a été menée dans le cadre des études physico-chimiques portant sur les complexes formés à partir de solutions de chlorure d'uranyle dans quelques solvants organiques ayant des propriétés extractives. Après avoir décrit la structure cristalline du composé $[(C_2H_5)_3NH]_2UO_2Cl_4$ (Bois, Nguyen Quy Dao & Rodier, 1975), nous nous proposons de décrire dans le présent mémoire la structure du composé $[(C_2H_5)_4N]_2UO_2Cl_4$.

Etude expérimentale

Préparation

$[(C_2H_5)_4N]_2UO_2Cl_4$ est obtenu en mélangeant UO_2Cl_2 avec $(C_2H_5)_4NCl \cdot 5H_2O$ en excès de 30% par rapport aux proportions stœchiométriques, dans de l'acide chlorhydrique 10M. Le précipité est ensuite redissous par dilution dans l'eau et la solution laisse déposer des cristaux jaune-vert. Ce mode de préparation est celui indiqué par Staritzky & Singer (1952). L'analyse chimique a confirmé la formule $[(C_2H_5)_4N]_2UO_2Cl_4$.

Conditions d'enregistrement

Le cristal utilisé a été taillé en sphère de diamètre 0,040 (1) cm. Les intensités des réflexions, obtenues avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène isolé par un monochromateur à la lame de graphite, ont été mesurées avec un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD 4 dans les conditions suivantes:

- balayage $\omega/2\theta$ d'amplitude s (degrés) = $0,80 \times 0,60 \text{ tg } \theta$,

- $0,5^\circ < \theta < 28^\circ$,

- vitesse du balayage: $v = v_{\text{maximale}}/N = 20,1166/N$ degré min^{-1} . N est un entier dont la valeur est fonction du nombre de 'coups' représentant l'intensité nette de la réflexion.

Sur les 3325 facteurs de structure indépendants non nuls obtenus, 2345 ont été conservés pour la résolution de la structure. Les F des réflexions éliminées vérifient la relation: $F < 2 \times \sigma(F)$, $\sigma(F)$ étant l'écart-type sur F , calculé à partir des écarts-type sur le comptage et sur l'instabilité de l'appareil.

Les intensités des réflexions $\bar{2}\bar{3}1$, $\bar{2}\bar{2}2$ et $\bar{4}\bar{3}1$, choisies pour contrôler la stabilité, ont été mesurées toutes les 150 réflexions. Les valeurs obtenues conduisent à $\sigma_{i(\text{relatif})} = 0,009$.

Les intensités brutes ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Nous avons appliqué la correction d'absorption pour un cristal sphérique (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1967). Le coefficient linéaire d'absorption du composé pour la radiation $Mo K\alpha$ est de $82,5 \text{ cm}^{-1}$, ce qui conduit à un facteur de correction A^* variant entre 9,36 et 7,60 dans le domaine des réflexions enregistrées. Nous avons également appliqué la correction de diffusion anormale pour l'uranium.

Données cristallographiques

Il a été montré (Staritzky & Singer, 1952) que le composé cristallise dans le système monoclinique de paramètres $a=16,3$, $b=10,0$, $c=12,9$ Å; $\beta=142^\circ$. Nos mesures précises sur les paramètres de maille par affinement des données de 15 réflexions ont conduit aux résultats suivants, équivalents aux précédents: $a=9,997$ (5), $b=10,064$ (5), $c=12,914$ (5) Å; $\alpha=90,00$ (5), $\beta=90,69$ (5), $\gamma=90,00$ (5)°; $V=1300$ Å³; $d_{\text{exp}}=1,72$ (1), $d_{\text{th}}=1,715 \text{ g cm}^{-3}$; $Z=2$.

Compte tenu de ces résultats et des symétries observées sur les clichés de cristal tournant, de Weissenberg et de précession, nous avons pensé que le système était monoclinique et nous n'avons alors enregistré que le quart de la sphère de réflexion.

En fait, c'est seulement dans l'étape de la résolution de la structure que nous avons pu montrer que la symétrie réelle de la maille est triclinique, et il aurait

fallu, en toute rigueur, compléter nos données. Mais vu le grand nombre de plans enregistrés et la précision des résultats obtenus, nous n'avons pas jugé utile d'enregistrer le quadrant manquant.

Résolution et discussion de la structure

Résolution de la structure

Aucune loi d'extinction n'ayant été observée, nous avons admis dans un premier temps l'un des trois groupes spatiaux suivants: $P2$, Pm ou $P2/m$.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'étude de la fonction de Patterson a permis de localiser les deux atomes d'uranium à l'origine et au centre de la maille; on constate en effet que pour les réflexions d'indices hkl quelconques, les plans obéissant à la loi $h+k+l=2n+1$ ont des intensités systématiquement plus faibles que les autres. Une série différence tridimensionnelle a fait apparaître autour de chaque atome d'uranium, huit atomes de chlore: les quatre atomes réels et les quatre pseudo-atomes introduits par les positions particulières de l'uranium. En admettant l'existence d'un axe binaire b (autrement dit en supposant que nous avons réellement affaire à un groupe monoclinique), les deux façons possibles de choisir les atomes de chlore (équivalentes à un changement d'origine près) n'étaient pas satisfaisantes, car elles ne donnaient pas à l'uranium un environnement symétrique, observable pour des composés analogues (Di Sipio, Tondello, Pelizzi, Ingletto & Montenero, 1974*a,b,c*; Bois *et al.*, 1975). En effet, les atomes de chlore auraient été situés aux sommets d'un rectangle de côtés 2,8 et 4,4 Å centré sur l'atome d'uranium. Par contre, si l'on se place dans le système triclinique de groupe spatial $P\bar{1}$, on peut choisir les quatre atomes de chlore autour de chaque atome d'uranium de façon à obtenir un environnement plan carré, avec des distances Cl-Cl de 3,7 Å. Dans ces conditions, l'indice R diminue jusqu'à 0,13 alors que dans l'hypothèse d'un groupe monoclinique, il reste voisin de 0,22.

Une nouvelle série différence obtenue en éliminant les atomes d'uranium et de chlore a permis de localiser les atomes légers. On observe alors que chaque uranium est entouré de quatre atomes de chlore

et deux atomes d'oxygène; l'ensemble réalisant un octaèdre aplati. Comme le plan des atomes de chlore n'est pas tout à fait parallèle au plan ab , on observe en outre que les atomes d'oxygène n'occupent pas les positions spéciales $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z)$ et $(0, 0, z)$; ce qui permet d'écartier définitivement l'hypothèse d'un groupe monoclinique et *a fortiori* d'un groupe quadratique. L'enregistrement ayant été réalisé dans le cas d'une maille monoclinique, la résolution et l'affinement de la structure ont été poursuivis avec les réflexions enregistrées dans le quart de la sphère réciproque.

Au cours des affinements portant sur les 2345 réflexions non nulles la fonction minimisée était: $\sum w(F_o - kF_c)^2$ où k est un facteur d'échelle et $w=1$ lors des premiers cycles, puis $w=1/\sigma_{F_o}^2$. L'affinement final porté sur l'ensemble des paramètres de la structure conduit à un indice $R=0,048$. Nous n'avons pas con-

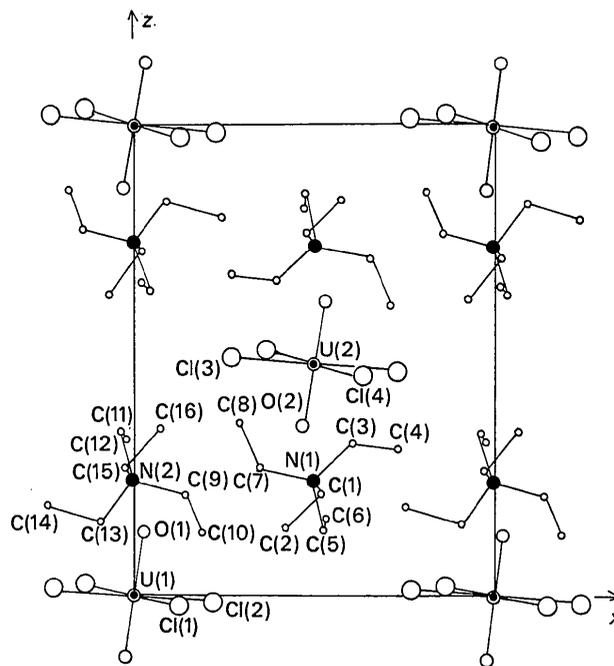


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à l'axe b .

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique ($\times 10^3$) intervenant dans l'expression du facteur de température: $\exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)]$ et facteur d'agitation thermique isotrope B (\AA^2) pour le carbone

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
U(1)	0,0	0,0	0,0	7,8 (1)	8,4 (1)	4,3 (1)	0,0 (1)	-0,2 (1)	-0,5 (2)
U(2)	0,5	0,5	0,5	7,6 (1)	7,8 (1)	4,0 (1)	0,0 (1)	-0,4 (1)	0,8 (2)
Cl(1)	0,1382 (4)	0,2257 (5)	0,9750 (5)	11,1 (5)	9,5 (6)	13,3 (7)	-1,1 (5)	0,2 (5)	0,2 (8)
Cl(2)	0,2234 (4)	0,8602 (5)	0,9828 (5)	8,9 (4)	10,7 (7)	11,7 (7)	9,8 (5)	3,5 (4)	3,1 (8)
Cl(3)	0,2733 (4)	0,3602 (5)	0,5151 (5)	8,9 (4)	11,3 (7)	14,9 (8)	-0,8 (5)	-0,0 (5)	-0,9 (9)
Cl(4)	0,6380 (4)	0,2755 (5)	0,4756 (5)	10,7 (5)	10,0 (6)	12,6 (7)	1,2 (5)	-0,2 (5)	-1,7 (8)
O(1)	0,025 (1)	0,014 (2)	0,135 (1)	27 (2)	17 (3)	4 (1)	-4 (2)	-2 (1)	-1 (2)
O(2)	0,470 (1)	0,516 (2)	0,365 (1)	16 (2)	45 (4)	6 (2)	-2 (2)	-1 (1)	-9 (3)
N(1)	0,496 (2)	0,981 (2)	0,247 (2)	16 (2)	11 (3)	4 (1)	-6 (2)	5 (1)	2 (2)
N(2)	0,001 (1)	0,481 (2)	0,247 (2)	11 (2)	11 (2)	7 (2)	2 (2)	-4 (1)	-1 (2)

Tableau 1 (suite)

	x	y	z	B
C(1)	0,522 (2)	0,129 (3)	0,216 (3)	8,8 (7)
C(2)	0,420 (2)	0,174 (3)	0,148 (3)	9,5 (7)
C(3)	0,608 (2)	0,950 (3)	0,325 (2)	8,3 (6)
C(4)	0,736 (2)	0,940 (2)	0,312 (2)	7,2 (5)
C(5)	0,534 (2)	0,905 (3)	0,140 (2)	6,4 (5)
C(6)	0,535 (2)	0,755 (3)	0,163 (2)	6,9 (5)
C(7)	0,353 (2)	0,949 (3)	0,270 (2)	6,8 (5)
C(8)	0,296 (2)	0,037 (3)	0,367 (2)	7,6 (5)
C(9)	0,144 (2)	0,450 (3)	0,213 (2)	6,9 (5)
C(10)	0,190 (2)	0,538 (3)	0,132 (2)	7,9 (6)
C(11)	0,969 (2)	0,393 (3)	0,348 (2)	8,7 (7)
C(12)	0,979 (2)	0,239 (3)	0,334 (2)	8,4 (6)
C(13)	0,909 (2)	0,442 (2)	0,153 (2)	5,5 (4)
C(14)	0,760 (2)	0,438 (2)	0,191 (2)	7,1 (5)
C(15)	0,980 (2)	0,628 (2)	0,271 (2)	8,0 (4)
C(16)	0,074 (2)	0,685 (2)	0,354 (2)	6,0 (4)

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) interatomiques de la structure du composé $[(C_2H_5)_4N]_2UO_2Cl_4$

U(1)—O(1)	1,76 (2)	U(2)—O(2)	1,77 (3)
U(1)—Cl(1)	2,68 (1)	U(2)—Cl(3)	2,68 (1)
U(1)—Cl(2)	2,65 (1)	U(2)—Cl(4)	2,67 (1)
N(1)—C(1)	1,56 (6)	N(2)—C(9)	1,54 (5)
C(1)—C(2)	1,41 (7)	C(9)—C(10)	1,45 (6)
N(1)—C(3)	1,53 (6)	N(2)—C(11)	1,61 (6)
C(3)—C(4)	1,30 (6)	C(11)—C(12)	1,56 (7)
N(1)—C(5)	1,62 (5)	N(2)—C(13)	1,57 (5)
C(5)—C(6)	1,53 (6)	C(13)—C(14)	1,57 (6)
N(1)—C(7)	1,50 (5)	N(2)—C(15)	1,52 (5)
C(7)—C(8)	1,64 (6)	C(15)—C(16)	1,53 (6)
O(1)—U(1)—O(2)	180 (1)	N(1)—C(7)—C(8)	112 (3 _s)
Cl(1)—U(1)—Cl(2)	90,2 (3)	N(2)—C(9)—C(10)	113 (4)
Cl(3)—U(2)—Cl(4)	90,2 (3)	N(2)—C(11)—C(12)	116 (4)
O(1)—U(1)—Cl(1)	89,0 (8)	N(2)—C(13)—C(14)	109 (3)
O(1)—U(1)—Cl(2)	90,8 (8)	N(2)—C(15)—C(16)	115 (4)
O(2)—U(2)—Cl(3)	89 (1)	C(1)—N(1)—C(3)	104 (3 _s)
O(2)—U(2)—Cl(4)	92 (15)	C(3)—N(1)—C(5)	107 (3)
N(1)—C(1)—C(2)	110 (45)	C(5)—N(1)—C(7)	108 (3)
N(1)—C(3)—C(4)	130 (6)	C(1)—N(1)—C(5)	101 (3)
N(1)—C(5)—C(6)	107 (3)	C(1)—N(1)—C(7)	115 (3)
C(9)—N(2)—C(11)	108 (3)	C(3)—N(1)—C(7)	120 (3 _s)
C(11)—N(2)—C(13)	112 (3)		
C(13)—N(2)—C(15)	108 (4)		
C(9)—N(2)—C(13)	105 (3)		
C(9)—N(2)—C(15)	113 (3)		
C(11)—N(2)—C(15)	110 (3)		

sidéré les atomes d'hydrogène et avons supposé isotrope l'agitation thermique des atomes de carbone.*

Description de la structure

Le Tableau 1 donne les paramètres de position et d'agitation thermique des atomes; les écarts-type sont mis entre parenthèses. Les principales distances interatomiques et les angles entre les liaisons sont reportés dans le Tableau 2. La Fig. 1 représente la projection sur le plan *ac* et la Fig. 2 la vue stéréoscopique de la structure.

L'anion complexe $UO_2Cl_4^{2-}$ est constitué d'un atome d'uranium entouré octaédriquement de quatre atomes de chlore et de deux atomes d'oxygène: le cation UO_2^{2+} a une direction perpendiculaire au plan des atomes de

chlore. La symétrie de l'ion est D_{4h} . Il est entouré de huit cations $[(C_2H_5)_4N]^+$ situé aux sommets d'un parallélépipède rectangle, tandis que chaque cation a un environnement tétraédrique. Les distances entre les centres d'un anion et d'un cation varient de 5,84 à 6,16 Å. On constate que l'ensemble de la structure présente une symétrie pseudo-quaternaire. Les distances Cl—N les plus courtes sont reportées dans le Tableau 3.

Les structures du composé $[(C_2H_5)_4N]_2UO_2Cl_4$ et de son homologue $[(CH_3)_4N]_2UO_2Cl_4$ (Di Sipio *et al.*, 1974a) sont tout à fait analogues. Ce dernier cristallise dans le système quadratique $P4_2/mmm$ de paramètres

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31474: 37 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

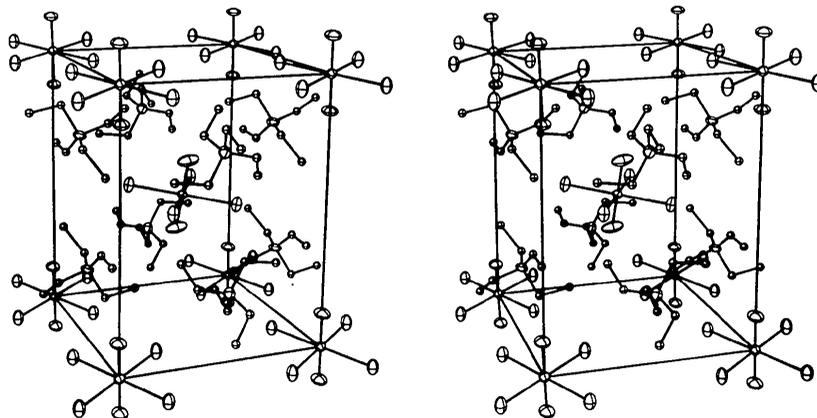


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la structure du composé $[(C_2H_5)_4N]_2UO_2Cl_4$: chaque ion $UO_2Cl_4^{2-}$ est entouré par huit ions ammonium situés approximativement aux sommets d'un cube.

Tableau 3. Distances (Å) entre les atomes d'azote des groupements ammonium avec les atomes de chlore environnants

N(1)-Cl(1) ⁱⁱ	5,55 (3)	N(2)-Cl(3)	4,54 (3)
N(1)-Cl(2) ⁱⁱ	4,50 (3)	N(2)-Cl(1)	4,58 (3)
N(1)-Cl(4) ^{iv}	4,63 (3)	N(2)-Cl(2) ⁱ	5,05 (3)
N(1)-Cl(3) ^{iv}	5,14 (3)	N(2)-Cl(2) ^{iv}	5,61 (3)
N(1)-Cl(3) ⁱⁱ	5,53 (3)	N(2)-Cl(1) ⁱⁱⁱ	4,33 (3)
N(1)-Cl(4) ⁱⁱ	4,41 (3)	N(2)-Cl(2) ⁱⁱ	6,60 (3)

Code de symétrie

i	-x, -y, -z
ii	x, 1+y, z
iii	-x, 1-y, -z
iv	1-x, 1-y, 1-z

$a=9,172$ (5) et $c=11,745$ (6) Å. La différence essentielle consiste dans l'orientation des anions dans la maille. Alors que l'axe UO_2 est dirigé approximativement suivant la direction c de la maille triclinique dans le premier composé; il est dirigé suivant la direction $(1\bar{1}0)$ de la maille quadratique dans le second: l'axe quaternaire du système cristallin n'est pas celui de l'axe C_4 de l'ion.

Dans le complexe du tétrabutylammonium (Di Sipio *et al.*, 1974c), la maille monoclinique est plus grande et chaque anion est entouré de 5 cations. Bien que la symétrie de l'ion reste localement octaédrique, les quatre atomes de chlore deviennent cristallographiquement indépendants.

Dans les complexes de bromure étudiés par les auteurs précédents (Di Sipio *et al.*, 1974a,b) le complexe $[(CH_3)_4N]_2UO_2Br_4$ est isostructural du chlorure homologue, tandis que le complexe $[(CH_3CH_2CH_2)_4N]_2UO_2Br_4$ monoclinique présente une structure d'ensemble différente des précédents. Dans le composé $[(C_2H_5)_3NH]_2UO_2Cl_4$ étudié au laboratoire (Bois *et al.*, 1975), chaque anion $UO_2Cl_4^{2-}$ se relie à deux groupements $(C_2H_5)_3NH^+$ par pont hydrogène pour former un complexe moléculaire. Alors que l'ion $UO_2Cl_4^{2-}$ présente une symétrie parfaite D_{4h} dans le cas du complexe de tétraéthylammonium, ce même

ion se déforme dans le cas du triéthylammonium, à cause des liaisons hydrogène. Cette déformation n'altère pas la longueur de la liaison $U-Cl$ de $UO_2Cl_4^{2-}$ mais affecte la symétrie de celui-ci. L'angle interatomique $Cl-U-Cl$ passe de 90° dans le cas où il y a absence de liaison hydrogène à la valeur 87° dans le cas où celle-ci est présente.

Enfin, il est à remarquer que l'ion $UO_2Cl_4^{2-}$ existe également dans d'autres composés. C'est le cas du dicésium tétrachlorodioxouranium(VI).

Programmes cristallographiques utilisés

Les programmes utilisés sont en outre ceux écrits au laboratoire pour les diverses corrections et du calcul des séries de Fourier tridimensionnelles:

- le programme d'affinement par moindres carrés de Busing, Martin & Levy (1962),
- le programme de dessins stéréoscopiques de Johnson (1965).

Références

- BOIS, C., NGUYEN QUY DAO & RODIER, N. (1975). *J. Inorg. Nucl. Chem.* Sous presse.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *A Fortran Crystallographic Least-Squares Program*, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- DI SIPIO, L., TONDELLO, E., PELIZZI, G., INGLETTO, G. & MONTENERO, A. (1974a). *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 297-300.
- DI SIPIO, L., TONDELLO, E., PELIZZI, G., INGLETTO, G. & MONTENERO, A. (1974b). *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 301-303.
- DI SIPIO, L., TONDELLO, E., PELIZZI, G., INGLETTO, G. & MONTENERO, A. (1974c). *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 527-530.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1967). Vol. II. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- STARITZKY, E. & SINGER, J. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 536-540.