

Table 2. Calculated positional parameters of hydrogen atoms ($\times 10^4$)

B is equal to the isotropic thermal parameter of the carbon atom to which H is bonded. An asterisk denotes observed values taken from a difference synthesis.

	x	y	z	B (\AA^2)
H(121)	805	-1686	-44	4.66
H(131)	225	-3979	71	3.23
H(151)	1579	-4387	3344	3.30
H(161)	2224	-2139	3238	3.91
H(181)	326	-7155	2591	4.30
H(182)	551	-5721	3379	4.30
H(183)*	1477	-6472	2771	4.30
H(221)	1149	404	3134	4.32
H(231)	1847	949	5058	4.69
H(251)	4511	508	4088	4.61
H(261)	3779	-83	2200	3.12
H(281)	2721	2003	6549	5.29
H(282)*	2556	248	6479	5.29
H(283)	3520	976	7337	5.29
H(321)	2790	1540	311	4.86
H(331)	3960	1309	-832	5.74
H(351)	3882	-2792	-479	4.27
H(361)	2762	-2643	726	3.68
H(381)*	4088	-2551	-2206	6.13
H(382)	5235	-2495	-1482	6.13
H(383)	5005	-1809	-2801	6.13

unsubstituted triphenylchloromethane, the title compound does not display molecular threefold symmetry in the solid state. The overall conformation has the expected propeller shape with the restriction that one methoxyl group is oriented contrariwise with respect to the other two. Average bond distances and angles for a *p*-methoxyphenyl are given in Fig. 1. The C-Cl length 1.860 Å is greater than the sum of covalent radii. The C-C-Cl angle, averaged over the three bonds to the aryl groups, is 106.2 (6)°, whereas greater variations are encountered among the central C-C-C angles, with an average value of 112.5 (3.5)°. Even when no bulky *ortho* substituents (Sabacky, Johnson, Martin & Paul, 1969) are present the magnitude of the central C-C-C angle is largely fixed by steric interference between the phenyl groups, and does not seem to be much

affected by a central substituent atom, be it Cl or Br. The central angles only decrease from 112.6 to 112.2° in the series triphenylmethane (Riche & Pascard-Billy, 1974), triphenylchloromethane, triphenylbromomethane (Dunand & Gerdil, 1976) and triphenylmethane-benzene molecular complex (Allemand & Gerdil, 1975).

The central C atom lies significantly out of the least-squares planes of the adjacent phenyl rings at distances 0.13, 0.17 and 0.06 Å, respectively, the rings bending slightly away from the Cl atom. None of the methoxyl groups is coplanar with the adjacent aromatic ring; the twist angles are 2.8, 11.8 and 10.8° with rings 1, 2 and 3, respectively. In the same order, the twist angles of the phenyl rings about the central bonds are 42.6, 40.8 and 43.6° (the twist angle is 90° when the plane through the C-C-Cl fragment lies perpendicular to the mean plane of the phenyl ring). By consideration of intramolecular interatomic contacts, the torsion of a given phenyl ring about the central bond is controlled by the balance of two types of steric interference involving the *ortho* H atoms. The *exo* H atom is in close contact with the Cl atom at an average distance of 2.78 (5) Å, whereas the *endo* H atom penetrates the π -electron cloud of the neighbouring ring at a mean distance 2.40 (5) Å from C(1).

The molecular packing is depicted in the stereo view of Fig. 2. There is no direct contact between Cl atoms; the nearest approach occurs at 4.027 Å through a centre of symmetry.

References

- ALLEMAND, J. & GERDIL, R. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, S130.
 DUNAND, A. & GERDIL, R. (1976). To be published.
 RICHE, C. & PASCARD-BILLY, C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1874-1876.
 SABACKY, M. J., JOHNSON, S. M., MARTIN, J. C. & PAUL, I. C. (1969). *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 7542-7544.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 1593

Structure Cristalline de FeUS₃

PAR HENRI NOËL ET JEAN PADIOU

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

(Reçu le 5 janvier 1976, accepté le 21 janvier 1976)

Abstract. FeUS₃, orthorhombic, *Cmcm*, $a=3.795$ (3), $b=11.626$ (5), $c=8.717$ (4) Å, $Z=4$, $D_m=6.68$, $D_x=6.73$ g cm⁻³. The crystal structure is of the UI₃ (or PuBr₃) type, Fe being in octahedral sites, which are unoccupied in UI₃.

Introduction. Les chalcogénures ternaires FeUS₃, FeUSE₃ et MnUSE₃ constituent une famille de composés isotypes dans les systèmes binaires UX₂-MX (M=élément de transition 3d; X=S,Se). Des monocristaux de FeUS₃ ont été obtenus par transport en

phase gazeuse par l'iode, avec le gradient 1000–900°. Le cristal sélectionné a été usé en une boule de forme ovoïde, de dimensions 0,2 × 0,16 mm.

766 réflexions non nulles, correspondant à 443 plans indépendants, ont été mesurées sur diffractomètre automatique quatre cercles. Le coefficient linéaire d'absorption étant égal à 576 cm⁻¹ [$\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0,7107 \text{ \AA}$] les corrections ont été effectuées avec $\mu R = 5,2$, en assimilant le cristal à une sphère de rayon 9×10^{-2} mm. L'exploitation de ces mesures a été effectuée suivant un processus déjà décrit (Noël, Potel & Padiou, 1975).

Parmi les groupes d'espace possibles *Cmcm*, *Cmc2₁*, *C2cm*, le groupe centrosymétrique *Cmcm* a été choisi en raison de la présence de pics de Patterson dans les seules sections $u=0$ ou $\frac{1}{2}$.

Les affinements portant sur les paramètres de position atomiques et les facteurs d'agitation thermique conduisent à $R=0,073$, avec des coefficients B_i d'agitation isotrope, et à $R=0,049$ avec des coefficients β_{ij} d'anisotropie. Les résultats sont portés dans le Tableau 1.*

Discussion. La Fig. 1 représente une projection de la structure suivant l'axe [100]. Tous les atomes sont situés dans des plans de cote $x=0$ ou $x=\frac{1}{2}$.

Les atomes de fer ont un environnement octaédrique d'atomes de soufre (Fig. 2). Les octaèdres ont en commun les arêtes S(2)–S(2) parallèles à (bc) et les sommets S(1), avec un angle Fe–S(1)–Fe = 132° 24'.

L'uranium est au centre d'un prisme triangulaire droit (Fig. 3) formé par les atomes de soufre, et dont la hauteur correspond à la valeur du paramètre a . Deux atomes de soufre supplémentaires, situés dans le plan médian de ce prisme (plan $x=0, \frac{1}{2}$), assurent à l'uranium la coordinence huit, comme dans les autres sulfures ternaires d'uranium dont nous avons déterminé la structure, avec une distance moyenne $d(\text{U}–\text{S}) = 2,84 \text{ \AA}$. En dépit de groupes de symétrie différents, nous avons émis l'hypothèse d'une analogie de structure entre FeUS₃ (Noël, 1974) et le sulfure mixte de lanthanides YbNdS₃ (Carré & Laruelle, 1974). Cette étude montre que l'édifice structural est effectivement le même, et, rapportées à une même origine, les coor-

données relatives des atomes correspondants sont très voisines.

Récemment, Levy, Taylor & Wilson (1975) ont publié un affinement de la structure cristalline de UI₃ (structure type PuBr₃). L'examen des caractéristiques cristallographiques de UI₃ et FeUS₃ révèle une

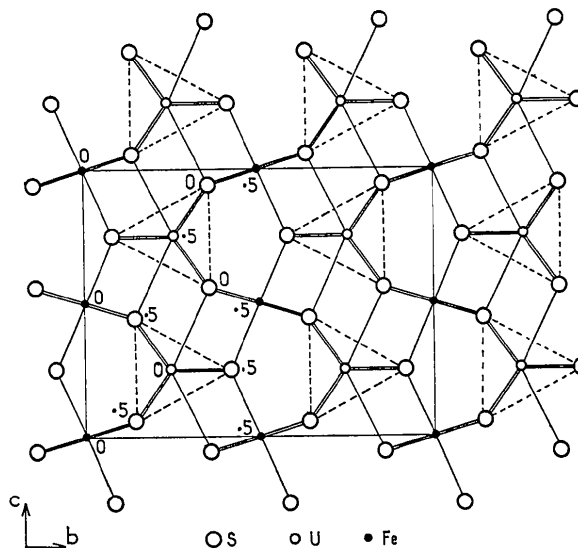


Fig. 1. Projection de la structure suivant [100]. Les tirets représentent les faces triangulaires des prismes.

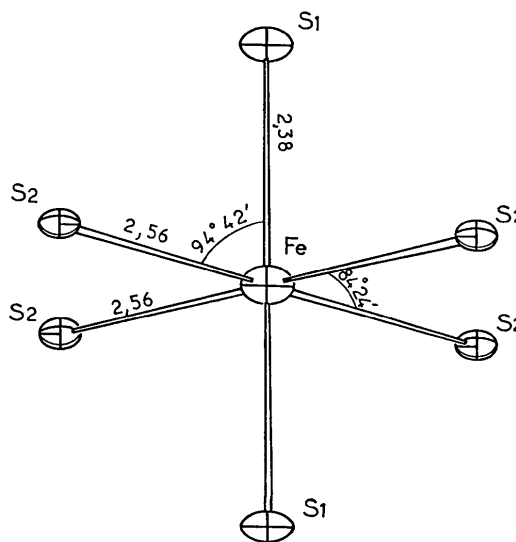


Fig. 2. Environnement du fer [figure tracée à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965)].

Tableau 1. Paramètres atomiques

Les facteurs $\beta_{ij} (\times 10^4)$ 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	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B
Fe	4(a)	0	0	341 (25)	23 (2)	33 (3)	0	0	0	1,42
U	4(c)	0	0,2445 (1)	221 (5)	10,1 (4)	21,5 (8)	0	0	0	0,83
S(1)	4(c)	0	0,9173 (4)	343 (43)	11 (3)	22 (5)	0	0	0	1,09
S(2)	8(f)	0	0,6417 (3)	220 (23)	13 (2)	25 (4)	0	0	-2 (1)	0,91

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31625: 2 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.

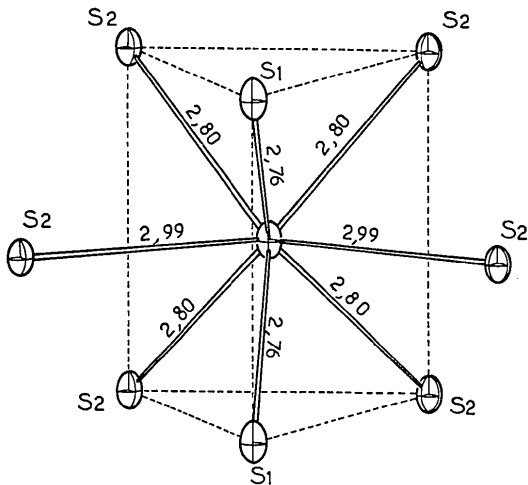


Fig. 3. Environnement de l'uranium. Les tirets représentent les arêtes du prisme [figure tracée à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965)].

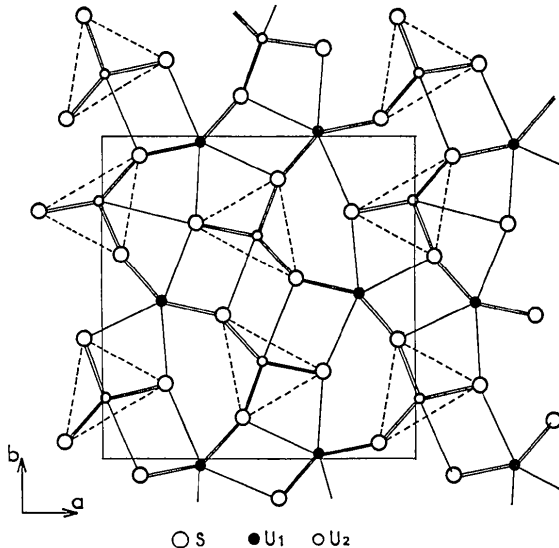


Fig. 4. Projection de la structure de U_2S_3 suivant [001].

identité de structure entre ces deux composés: les arrangements uranium-soufre (US_3) et uranium-iode (UI_3) sont identiques. En partageant leurs faces triangulaires, les prismes forment des colonnes parallèles qui déterminent des sites octaédriques, vides dans UI_3 , et occupés par le fer dans FeUS_3 .

L'existence géométrique de deux sous-réseaux, de prismes et d'octaédres a déjà été mise en évidence dans

les structures de CrUS_3 et FeU_2S_5 (Noël, Potel & Padiou, 1976), où les motifs (US_3) et (U_2S_5) constituent des structures de type anti Fe_3C et anti Fe_5C_2 respectivement. Le caractère bidimensionnel des structures de ces carbures et de UI_3 implique l'existence, chez ces sulfures ternaires d'uranium, d'une grande anisotropie magnétocristalline (Wolfers, Fillion, Bacmann & Noël, 1976).

La coordinence prismatique de l'uranium existe également dans quelques chalcogénures binaires tels que U_2S_3 (Zachariasen, 1949), $\text{US}_2\beta$ (Suski, Gibinski, Wojakowski & Czopnik, 1972), U_7Se_{12} (Breeze & Brett, 1972). Ces composés ont tous des mailles cristallines plates, avec le petit paramètre égal à la hauteur du prisme, le nombre de coordinence allant de sept (dans U_2S_3) à neuf (dans $\text{US}_2\beta$). Les Figs. 1 et 4 montrent que la structure de FeUS_3 peut être reliée à celle de U_2S_3 : une légère translation dans la direction [001] de FeUS_3 , accompagnée d'une rotation d'environ 10° des prismes autour de leur axe, transforme le site octaédrique en un site de coordinence sept, l'un des sommets étant remplacé par une arête S-S de la face triangulaire du prisme.

L'uranium peut accepter, dans ses chalcogénures: UX et BaUX_3 ($\text{X}=\text{S},\text{Se}$) (Brochu, 1973), une coordinence octaédrique, mais l'existence d'une structure type FeUS_3 semble régie par des conditions stériques très strictes: dans le cas du manganèse qui est (après le titane) le plus gros des ions divalents 3d, seul le sélénium MnUSe_3 a pu être préparé.

Références

- BREEZE, E. W. & BRETT, N. H. (1972). *J. Nucl. Mater.* **45**, 131-138.
 BROCHU, R. (1973). Thèse, Rennes.
 CARRÉ, D. & LARUELLE, P. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 952-954.
 JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6-3794, révisé en 1971.
 LEVY, J. H., TAYLOR, J. C. & WILSON, P. W. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 880-882.
 NOËL, H. (1974). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **279**, 513-515.
 NOËL, H., POTEL, M. & PADIOU, J. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2634-2637.
 NOËL, H., POTEL, M. & PADIOU, J. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 605-606.
 SUSKI, W., GIBINSKI, T., WOJAKOWSKI, A. & CZOPNIK, A. (1972). *Phys. Stat. Sol. (a)*, **9**, 653-658.
 WOLFERS, P., FILLION, G., BACMANN, M. & NOËL, H. (1976). *J. Phys.* Sous presse.
 ZACHARIASEN, W. H. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 291-296.