

- JAMES, V. J. & STEVENS, J. D. (1974a). *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 19–22.
- JAMES, V. J. & STEVENS, J. D. (1974b). *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 27–30.
- JAMES, V. J. & STEVENS, J. D. (1974c). *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 187–190.
- KENNARD, O., WATSON, D. G., ALLEN, F. H., ISAACS, N. W., MOTHERWELL, W. D. S., PETTERSEN, R. C. & TOWN, W. G. (1972). *Molecular Structures and Dimensions*. Utrecht: Oosthoek.
- LEUNG, F. & MARCHESSAULT, R. H. (1974). *Canad. J. Chem.* **52**, 2516–2521.
- LINTON, M. (1973). Unpublished results. Division of Applied Organic Chemistry, CSIRO, Melbourne.
- MATHIESON, A. MCL. (1965). *Tetrahedron Lett.* **46**, 4137.
- PATTERSON, A. L. & GROSHENS, B. P. (1954). *Nature, Lond.* **173**, 398.
- SHIONO, R. (1971). Tech. Repts. Nos. 48 and 49 with supplements, Department of Crystallography, Univ. of Pittsburgh.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. H. & HALL, S. R. (1972). The X-RAY system – version of June 1972. Tech. Rep. 192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 2705

Le Sulfure Mixte d'Uranium et de Scandium U_3ScS_6

PAR NOËL RODIER

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

ET VOVAN TIEN

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 4 avenue de l'Observatoire, 75006-Paris, France

(Reçu le 14 mars 1976, accepté le 7 avril 1976)

Abstract. Orthorhombic, space group $Pn\bar{m}$, $a = 16.355$ (8), $b = 13.472$ (7), $c = 3.823$ (2) Å; $Z = 4$. The crystal structure was determined from single-crystal Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer data, with Patterson and Fourier syntheses, and refined by full-matrix least-squares calculations. $R = 0.054$.

Introduction. Ce composé a été rencontré dans une préparation réalisée en chauffant le mélange $3UO_2 \cdot Sc_2O_3$ dans un courant d'hydrogène sulfuré, pendant 4 h, vers $1350^\circ C$. Afin d'obtenir des monocristaux, le produit ainsi obtenu a été fondu dans une atmosphère d'argon, puis refroidi lentement. La température de fusion n'est pas connue avec précision mais paraît se situer aux environs de $1800^\circ C$.

Le monocristal utilisé, prélevé dans la préparation grossièrement écrasée, a sensiblement la forme d'un parallélépipède et mesure approximativement $30 \times 40 \times 120 \mu m$. Les diagrammes d'oscillation et de Weissenberg, obtenus en l'irradiant avec le rayonnement X $K\alpha$ du cuivre, révèlent un réseau de symétrie orthorhombique. Les dimensions de la maille, déterminées d'abord à partir des diagrammes précédents, puis confirmées et précisées à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4, ont les valeurs suivantes: $a = 16,355$ (8), $b = 13,472$ (7), $c = 3,823$ (2) Å. On observe toutes les réflexions avec les seules restrictions: $h0l$: $h+l=2n$ et $0kl$: $k+l=2n$. Le symbole de diffraction du réseau est donc $mmmPnn$; il lui correspond deux groupes spatiaux, $Pnn2$ et $Pn\bar{m}$ (n° 34 et 58 dans

International Tables for X-ray Crystallography). La valeur du paramètre c permet de penser que les positions les plus vraisemblables, au moins pour une partie des atomes, sont les positions $4(g)$ du groupe $Pn\bar{m}$ dont les coordonnées sont de la forme: $\pm(x, y, 0)$, $\pm(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2})$. Cette remarque, admise comme hypothèse de travail, a été confirmée par la détermination de la structure.

Les intensités des réflexions, obtenues avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène isolé par un monochromateur à lame de graphite, ont été mesurées à l'aide du diffractomètre déjà cité, dans les conditions suivantes: Balayage $\omega/2\theta$ d'amplitude s ($^\circ$) = $0,60 + 0,30 \operatorname{tg} \theta$. Domaine de mesures: $0 \leq \theta \leq 35^\circ$, $0 \leq h \leq 26$, $0 \leq k \leq 21$, $0 \leq l \leq 6$. Indices des réflexions choisies pour contrôler la stabilité des mesures: $\bar{6}31, 270, 360$. Ecart-type relatif moyen sur les facteurs de structure correspondant à ces trois réflexions: 0,018. Chacune de ces trois réflexions a été mesurée 21 fois au cours de l'enregistrement. Nombre de réflexions mesurées: 2073. Nombre de réflexions nulles: 350. Nombre de réflexions conservées pour la résolution de la structure: 1681. Les intensités de ces dernières vérifient la relation: $I < 2\sigma(I)$. Elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Dans l'hypothèse envisagée précédemment, les maximums de la fonction de Patterson $P(u, v, w)$ sont situés dans les plans $w=0$ et $w=\frac{1}{2}$. L'étude de ces deux sections a permis de déterminer les valeurs approchées des coordonnées de deux atomes d'uranium. Les autres

Tableau 1. *Coordonnées atomiques relatives et facteurs de température*Tous les atomes mentionnés sont dans le plan $z=0$.

	x	y	$10^4 \times \beta_{11}$	$10^4 \times \beta_{22}$	$10^4 \times \beta_{33}$	$10^5 \times \beta_{12}$
$U_{(1a)}$	0,21736 (5)	0,04994 (6)	6,6 (2)	6,2 (3)	122 (4)	-3 (2)
$U_{(2a)}$	0,59708 (6)	0,74907 (6)	9,2 (3)	7,6 (3)	130 (5)	-7 (3)
$U_{(3a)}$	0,65181 (7)	0,18148 (7)	11,1 (3)	12,4 (4)	224 (6)	7 (3)
$Sc_{(1)}$	0,5	0,5	7 (2)	9 (3)	160 (40)	-4 (16)
$Sc_{(2)}$	0,0	0,5	7 (2)	7 (2)	190 (40)	8 (15)
$S_{(1a)}$	0,9216 (3)	0,0891 (4)	7 (2)	7 (2)	160 (30)	4 (15)
$S_{(2a)}$	0,6071 (4)	0,3734 (4)	6 (2)	11 (2)	270 (40)	-3 (16)
$S_{(3a)}$	0,2522 (4)	0,3984 (4)	9 (2)	11 (2)	170 (30)	6 (15)
$S_{(4a)}$	0,0261 (4)	0,3136 (4)	8 (2)	8 (2)	190 (30)	20 (20)
$S_{(5a)}$	0,3958 (3)	0,0234 (4)	6 (2)	6 (2)	200 (30)	6 (14)
$S_{(6a)}$	0,7875 (4)	0,3131 (4)	8 (2)	8 (2)	210 (30)	9 (15)

atomes ont été localisés par le calcul de la série de Fourier des différences ($F_o - F_c$) dans le plan $z=0$.

L'affinement des positions atomiques a été réalisé à l'aide du programme des moindres carrés de Busing, Martin & Levy (1962). Les tables de diffusion utilisées sont celles qui ont été établies par Cromer (1974) et Cromer & Waber (1974). L'agitation thermique de tous les atomes étant supposée isotrope, on obtient pour le facteur $R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o$ la valeur 0,062. Cette valeur s'abaisse jusqu'à 0,054 lorsqu'on prend en considération l'agitation thermique anisotrope. La carte de la série de Fourier des différences ($F_o - F_c$), calculée dans le plan $z=0$, montre alors des ondulations de très faibles amplitudes.

La maille contient 12 atomes d'uranium [positions 4(g)], 4 atomes de scandium [positions 2(b) et 2(c)] et 24 atomes de soufre [positions 4(g)]. La formule de la combinaison est donc U_3ScS_6 .

Les coordonnées atomiques relatives et les coefficients d'agitation thermique anisotrope, obtenus lors du dernier affinement, sont rassemblés dans le Tableau 1.* Le Tableau 2 contient les distances séparant les atomes métalliques des atomes de soufre placés dans leur voisinage immédiat.

Discussion. Sur la Fig. 1 sont représentés, vus suivant c , les atomes des plans $z=0$ et $z=-\frac{1}{2}$ ainsi que les liaisons qu'ils réalisent entre eux. Les atomes sont désignés par le symbole E de l'élément correspondant accompagné d'un indice chiffré n permettant de distinguer ceux qui sont de même nature et indiquant l'ordre selon lequel ils apparaissent dans le Tableau 1. En outre, les atomes qui se déduisent les uns des autres par les opérations de symétrie du groupe sont différenciés par la présence en indice de la lettre a ou de la lettre b et d'un prime en exposant lorsqu'ils sont situés dans le plan $z=\frac{1}{2}$. $x, y, 0$ E_{na} ; $\bar{x}, \bar{y}, 0$ E_{nb} ; $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2}$ E'_{na} ; $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2}$ E'_{nb} .

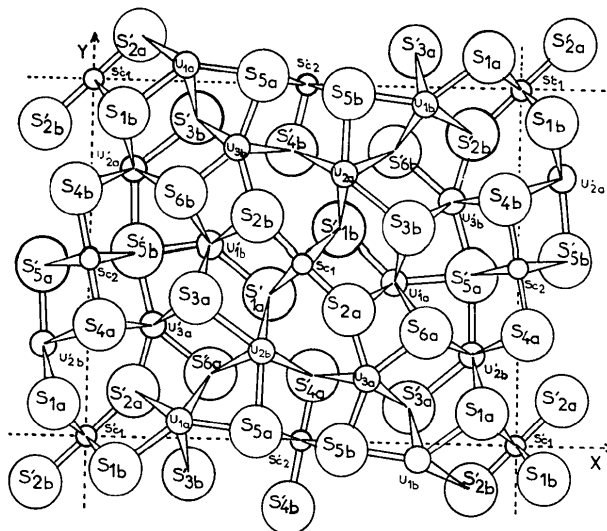
* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31804: 16 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Les atomes d'uranium $U_{(1a)}$ et $U_{(2a)}$ possèdent la coordinence huit. Leur environnement comprend: six atomes de soufre qui forment un prisme droit à bases triangulaires et sont situés, trois dans le plan $z=-\frac{1}{2}$, les trois autres, homologues des précédents, dans le plan $z=\frac{1}{2}$, et deux autres atomes de soufre, de cote

Tableau 2. *Distances interatomiques en Å*

$U_{(1a)}-S_{(1b)}$	2,945 (6)	$U_{(2a)}-S_{(3b)}$	3,158 (6)
$U_{(1a)}-S_{(5a)}$	2,943 (6)	$U_{(2a)}-S_{(5b)}$	3,066 (6)
$U_{(1a)}-S_{(2a)}$	2,817 (4) (2)*	$U_{(2a)}-S_{(1b)}$	2,895 (6) (2)
$U_{(1a)}-S_{(3b)}$	2,845 (4) (2)	$U_{(2a)}-S_{(4b)}$	2,911 (5) (2)
$U_{(1a)}-S_{(6a)}$	2,892 (4) (2)	$U_{(2a)}-S_{(6b)}$	2,820 (6) (2)
Moyenne	2,874	Moyenne	2,934
$U_{(3a)}-S_{(2a)}$	2,696 (6)	$Sc_{(1)}-S_{(1a)}$	2,598 (4) (4)
$U_{(3a)}-S_{(5b)}$	2,871 (6)	$Sc_{(1)}-S_{(2a)}$	2,439 (6) (2)
$U_{(3a)}-S_{(6a)}$	2,848 (6)	Moyenne	2,545
$U_{(3a)}-S_{(3a)}$	2,740 (4) (2)	$Sc_{(2)}-S_{(4a)}$	2,550 (5) (2)
$U_{(3a)}-S_{(4a)}$	2,806 (4) (2)	$Sc_{(2)}-S_{(5b)}$	2,578 (4) (4)
Moyenne	2,787	Moyenne	2,569

* Les chiffres (2) ou (4) indiquent que la distance auprès de laquelle ils sont placés intervient 2 fois ou 4 fois.

Fig. 1. Les atomes des plans $z=0$ et $z=-\frac{1}{2}$ vus suivant c .

$z=0$, placés devant les faces latérales du prisme formé par les six premiers.

L'atome d'uranium $U_{(3a)}$ est heptacoordiné; il est entouré de deux atomes de soufre [$S_{(3a)}$ et $S_{(4a)}$] de cote $z = -\frac{1}{2}$, de leurs homologues en $z = \frac{1}{2}$, et de trois autres atomes de soufre [$S_{(2a)}$, $S_{(5b)}$, $S_{(6a)}$] situés dans le plan $z=0$, l'ensemble formant un polyèdre que l'on peut considérer comme dérivant de l'octaèdre par dédoublement de l'un des sommets (coordination 7-octaédrique), ou du prisme à bases triangulaires par addition d'un atome de soufre devant l'une des faces latérales (coordination 7-prismatique).

Les deux sites occupés par le scandium sont au centre d'octaèdres presque réguliers d'atomes non-métalliques.

Les atomes de soufre $S_{(1a)}$, $S_{(3a)}$, $S_{(4a)}$ et $S_{(6a)}$ sont pentacoordinés. Leur environnement comprend: deux sites métalliques dans le plan $z = -\frac{1}{2}$, leurs homologues dans le plan $z = \frac{1}{2}$, et un autre site métallique en $z=0$. Ces cinq sites réalisent une pyramide dont la base rectangulaire est parallèle à c .

L'atome de soufre $S_{(5a)}$ est également pentacoordiné, mais les atomes métalliques qui sont ses proches voisins réalisent un type de polyèdre nettement différent de celui qui vient d'être décrit. En effet, $S_{(5a)}$ est entouré de trois atomes d'uranium de cote $z=0$, d'un atome de scandium en $z = -\frac{1}{2}$ et de l'homologue de celui-ci en $z = \frac{1}{2}$.

$S_{(2a)}$ est à l'intérieur d'un tétraèdre irrégulier dont trois sommets sont occupés par l'uranium et le quatrième par le scandium.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- CROMER, D. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, pp. 148-150. Birmingham: Kynoch Press.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, pp. 71-98. Birmingham: Kynoch Press.

Acta Cryst. (1976). B32, 2707

trans-Oxoqua-*cis*-dichloro-*cis*-bis(thiourea)rhenium(V) Chloride, $[ReO(H_2O)Cl_2tu_2]Cl$

By T. LIS

Institute of Chemistry, University of Wrocław, ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland

(Received 16 March 1976; accepted 14 April 1976)

Abstract. $C_2H_{10}N_4O_2S_2Cl_3Re$, triclinic, $P\bar{1}$, $a=6.344$ (5), $b=8.785$ (6), $c=12.838$ (8) Å, $\alpha=100.16$ (5), $\beta=109.55$ (5), $\gamma=105.31$ (5)°, M.W. 478.8, $V=622.1$ Å³, $Z=2$, $D_m=2.5$, $D_x=2.56$ g cm⁻³, $\mu(Cu K\alpha, \lambda=1.5418$ Å) $=273.4$ cm⁻¹. The structure consists of discrete $[ReO(H_2O)Cl_2tu_2]^+$ cations and Cl^- anions. The mean bond lengths are Re-O 1.654 (10), Re-H₂O 2.23 (1), Re-S 2.35 (1), Re-Cl 2.40 (1) Å. The structure was refined to an R of 0.041 for 1573 diffractometer data.

Introduction. In the system $Re^{VII}-HCl-Sn^{II}-CS(NH_2)_2$ a number of Re^V thiourea complexes and at the same time a number of Re^{IV} thiourea complexes are formed depending on the $SnCl_2$ concentration (Ryabchikov & Lazarev, 1955; Ryabchikov, 1962; Evteev, 1964; Borisova, Gerlit, Spivakov & Kalinichenko, 1966; Borisova & Kariakin, 1967; Kotiegov, Fadeeva & Kukushkin, 1973; Borisova, 1969; Borisova, Plastinina & Ermakov, 1974). Many of these complexes are particularly interesting from the structural point of view, since it seems that coordination around the metal atoms can be determined from the X-ray data only. Very scarce structural data are available for $ReSn[CS(NH_2)_2]_4Cl_4 \cdot H_2O$ (Kuznetsov, Novitskaia, Koz'min & Borisova, 1973).

It is interesting to note that in the system $Re^{VII}-HCl$ -thiourea a number of thiourea complexes of Re^V can also be obtained. From a mixture of $KReO_4$ and $CS(NH_2)_2$, in various volumes of concentrated HCl, the orange, green or blue (two kinds) compounds crystallized after few days. Kotiegov *et al.* (1974) have proposed the $(ReOCl_3tu_2) \cdot 2H_2O$ and $(ReOCl_3tu_2) \cdot H_2O$ formulae for blue complexes. The X-ray analysis reported in this paper has established that one of the blue complexes has the formula $[ReO(H_2O)Cl_2tu_2]Cl$. The crystal structure of the green compound with the formula $ReO(H_2O)Cl_3tu$ will be reported later.

The compound investigated was obtained by dissolving 0.1 g $KReO_4$ and 0.1 g $CS(NH_2)_2$ in 3 ml of concentrated HCl. On standing, well-formed blue needles were obtained. Weissenberg photographs showed that the crystals are triclinic. An irregularly shaped crystal of approximate size $0.07 \times 0.06 \times 0.04$ mm was selected for the data collection. A Syntex $P2_1$ diffractometer and $Cu K\alpha$ radiation with graphite monochromator were used for lattice-parameter and intensity measurements. The intensities of the reflexions were measured by the $2\theta-\omega$ scan technique. After each group of 15 reflexions the intensity of a standard reflexion was measured and no significant change in in-