

Structure du Niobate de Césium Cs₂Nb₄O₁₁

PAR MADELEINE GASPERIN

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie associé au CNRS, Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 24 mars 1980, accepté le 21 octobre 1980)

Abstract. Cs₂Nb₄O₁₁, orthorhombic, *P2₁nm*, *a* = 10.484 (2), *b* = 28.898(4), *c* = 7.464 (2) Å, *Z* = 8, *d_m* = 4.785, *d_x* = 4.780 Mg m⁻³, *μ*(Mo *Kα*) = 10.33 mm⁻¹, *R* = 0.042 for 3461 reflections. The structure is a new distinctive type derived from pyrochlore with Nb⁵⁺ octahedrally and tetrahedrally coordinated in a three-dimensional framework. The Cs atoms are located within interlinked tunnels. Nb–O distances vary between 1.74 and 2.30 Å, Cs–O between 2.89 and 3.37 Å.

Introduction. Cette étude s'inscrit dans le cadre de la recherche d'arrangements atomiques nouveaux pouvant exister dans les niobates alcalins. Cs₂Nb₄O₁₁ est signalé dans le diagramme de phase Cs₂O–Nb₂O₅ (Reisman & Mineo, 1961) mais il n'a jamais fait l'objet d'étude cristallographique.

La synthèse a été effectuée par la méthode du flux en chauffant dans un creuset de platine le mélange 1Cs₂CO₃ + 1,2Nb₂O₅ pendant cinq heures à 1423 K. Les parties incolores, transparentes et compactes du produit refroidi donnent le même cliché de poudre que le mélange Cs₂CO₃ + 2Nb₂O₅ chauffé à 1073 K.

Une étude sur film par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg montre que la maille est orthorhombique et révèle les paramètres de maille. La densité de 4,785 Mg m⁻³ trouvée par Reisman & Mineo lors de l'établissement du diagramme d'équilibre conduit à huit unités formulaires par maille. Les extinctions systématiques, *hk0* présent pour *h* + *k* = 2*n* et *h0l* présent pour *h* + *l* = 2*n*, impliquent les groupes *Pmnn* ou *P2₁nm*.

Un cristal a été taillé en forme d'une sphère de 150 μm de rayon. L'étude a été conduite à partir de données recueillies sur un diffractomètre Philips PW 1100 muni d'un monochromateur au graphite. Les mesures ont été faites avec la radiation Mo *Kα* par la méthode d'intégration *ω/2θ* avec une vitesse de balayage de 0,02° s⁻¹. Trois raies de référence étaient remesurées toutes les heures. 4435 réflexions indépendantes furent enregistrées dans ces conditions et corrigées des facteurs de Lorentz–polarisation. La valeur du coefficient d'absorption linéaire, 10,33 mm⁻¹ pour Mo *Kα*, conduit à opérer une correction d'absorption sphérique telle que *μR* = 1,5.

L'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle montre que le groupe ne peut pas être centrosymétrique. En se basant sur l'analogie des dimensions de la maille avec celles des pyrochlores (si *a* = 10,48 Å est l'arête d'un pyrochlore cubique, on aurait ici *a* × 3*a*√2/2 × *a*√2/2) plusieurs hypothèses concernant les positions des atomes lourds peuvent être faites en accord avec la déconvolution de la fonction de

Tableau 1. Paramètres atomiques (×10⁴) et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents (Å²)
$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_j^*$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B_{eq}</i>
Cs(1)	879 (2)	752 (1)	-21 (2)	1,5 (1)
Cs(2)	1084 (2)	3080 (1)	-89 (2)	2,2 (1)
Cs(3)	3777 (2)	753 (1)	4983 (3)	1,7 (1)
Cs(4)	3566 (3)	3082 (1)	4958 (3)	2,5 (1)
Nb(1)	4939 (2)	3752 (1)	25 (2)	0,3 (1)
Nb(2)	2253 (2)	1873 (1)	2309 (2)	0,4 (1)
Nb(3)	7422 (2)	3106 (1)	2340 (2)	0,4 (1)
Nb(4)	2309 (2)	4384 (1)	2461 (2)	0,4 (1)
Nb(5,1)	$\frac{1}{2}$	0	0	0,2 (1)
Nb(5,2)	-400 (1)	0	$\frac{1}{2}$	0,6 (1)
Nb(6)	4713 (3)	1260 (1)	26 (3)	0,6 (1)
Nb(7)	4853 (3)	2489 (1)	52 (1)	0,6 (1)
Nb(8)	7329 (2)	611 (1)	2526 (2)	0,4 (1)
O(1)	506 (8)	3155 (3)	5019 (13)	0,0 (2)
O(2)	621 (8)	523 (3)	5005 (13)	0,1 (2)
O(3)	1099 (10)	4999 (5)	2932 (10)	0,4 (3)
O(4)	1075 (9)	1344 (3)	3106 (11)	0,1 (3)
O(5)	1126 (11)	2340 (4)	3199 (15)	0,8 (4)
O(6)	961 (12)	4013 (4)	3068 (14)	0,9 (4)
O(7)	1126 (10)	1345 (3)	6873 (12)	0,4 (3)
O(8)	1104 (11)	2340 (4)	6798 (15)	0,5 (4)
O(9)	944 (12)	4010 (5)	6897 (16)	1,3 (5)
O(10)	1755 (10)	1854 (4)	11 (19)	1,5 (4)
O(11)	1877 (13)	4460 (3)	-20 (16)	0,6 (3)
O(12)	3016 (9)	1851 (4)	4983 (14)	0,4 (3)
O(13)	2852 (11)	4485 (4)	5011 (20)	1,0 (4)
O(14)	3589 (11)	1394 (3)	1774 (13)	0,6 (4)
O(15)	3615 (12)	2328 (5)	1869 (15)	0,9 (5)
O(16)	3634 (10)	3996 (4)	1861 (14)	0,3 (4)
O(17)	3580 (12)	4998 (5)	1944 (17)	1,5 (4)
O(18)	3537 (11)	1393 (4)	8240 (13)	0,7 (4)
O(19)	3652 (9)	2330 (4)	8124 (13)	0,3 (4)
O(20)	3635 (12)	3994 (4)	8163 (15)	0,7 (4)
O(21)	4072 (15)	500 (4)	13 (26)	3,0 (6)
O(22)	4254 (12)	3164 (5)	28 (23)	2,3 (5)

Tableau 2. Entourage des cations (Å) ($\bar{\sigma} = 0,01 \text{ \AA}$)

Nb(1)—O(22)	1,85	Nb(5,1)—O(21)	1,74 (×2)
Nb(1)—O(7)	1,88	Nb(5,1)—O(3)	1,93 (×2)
Nb(1)—O(4)	1,88	⟨Nb(5,1)—O⟩	1,83
Nb(1)—O(16)	2,06		
Nb(1)—O(20)	2,07	Nb(5,2)—O(17)	1,80 (×2)
Nb(1)—O(2)	2,21	Nb(5,2)—O(2)	1,85 (×2)
⟨Nb(1)—O⟩	1,99	⟨Nb(5,2)—O⟩	1,83
Nb(2)—O(10)	1,79	Nb(6)—O(14)	1,80
Nb(2)—O(5)	1,91	Nb(6)—O(18)	1,86
Nb(2)—O(15)	1,97	Nb(6)—O(1)	1,88
Nb(2)—O(14)	2,01	Nb(6)—O(9)	2,06
Nb(2)—O(4)	2,05	Nb(6)—O(6)	2,11
Nb(2)—O(12)	2,15	Nb(6)—O(21)	2,30
⟨Nb(2)—O⟩	1,98	⟨Nb(6)—O⟩	2,00
Nb(3)—O(12)	1,87	Nb(7)—O(8)	1,91
Nb(3)—O(19)	1,89	Nb(7)—O(15)	1,93
Nb(3)—O(8)	1,93	Nb(7)—O(19)	1,97
Nb(3)—O(18)	1,98	Nb(7)—O(1)	1,98
Nb(3)—O(10)	2,11	Nb(7)—O(5)	1,98
Nb(3)—O(7)	2,12	Nb(7)—O(22)	2,05
⟨Nb(3)—O⟩	2,00	⟨Nb(7)—O⟩	1,97
Nb(4)—O(6)	1,83	Nb(8)—O(20)	1,84
Nb(4)—O(16)	1,84	Nb(8)—O(9)	1,88
Nb(4)—O(11)	1,92	Nb(8)—O(1)	1,90
Nb(4)—O(13)	2,01	Nb(8)—O(13)	1,97
Nb(4)—O(3)	2,21	Nb(8)—O(3)	2,21
Nb(4)—O(17)	2,25	Nb(8)—O(17)	2,24
⟨Nb(4)—O⟩	2,01	⟨Nb(8)—O⟩	2,01
Cs(1)—O(7)	2,89	Cs(3)—O(14)	3,03
Cs(1)—O(4)	2,90	Cs(3)—O(18)	3,06
Cs(1)—O(13)	3,25	Cs(3)—O(12)	3,27
Cs(1)—O(10)	3,31	Cs(3)—O(9)	3,31
Cs(1)—O(16)	3,39	Cs(3)—O(11)	3,31
Cs(1)—O(20)	3,42	Cs(3)—O(6)	3,32
Cs(1)—O(21)	3,43	Cs(3)—O(2)	3,37
⟨Cs(1)—O⟩	3,23	⟨Cs(3)—O⟩	3,24
Cs(2)—O(8)	3,16	Cs(4)—O(15)	3,17
Cs(2)—O(12)	3,22	Cs(4)—O(19)	3,21
Cs(2)—O(5)	3,26	Cs(4)—O(1)	3,21
Cs(2)—O(22)	3,33	Cs(4)—O(10)	3,35
⟨Cs(2)—O⟩	3,24	⟨Cs(4)—O⟩	3,24

Patterson. L'une d'elles, qui donne un facteur R de 0,136 pour les 1600 plans les plus intenses permet, par synthèses de Fourier différence, de placer les 22 atomes d'oxygène indépendants.

Après une série d'affinements effectuée en introduisant une pondération $w = 1/\sigma^2$ avec des coefficients d'agitation thermique d'abord isotrope, puis anisotrope, on obtient $R = 0,042$ pour les 3461 réflexions indépendantes non nulles. Les deux réflexions les plus intenses, affectées par l'extinction, ont été éliminées du dernier calcul. La dispersion anormale a été prise en compte pour les atomes Nb^{5+} et Cs^+ .*

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35758: 18 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

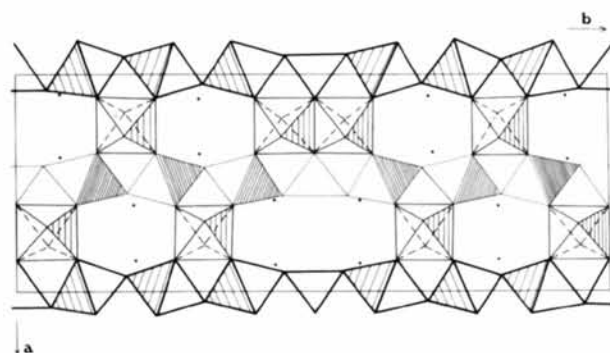


Fig. 1. Projection sur le plan (001) de l'enchaînement des polyèdres entourant le niobium. ● atomes de césium.

Discussion. Les paramètres atomiques sont consignés dans le Tableau 1 et les distances anion-cation dans le Tableau 2. La Fig. 1 représente une projection de la structure sur le plan (001). Elle illustre la ressemblance de la configuration des octaèdres NbO_6 avec celle qui existe dans une projection de la structure pyrochlore sur le plan (110) (Jona, Shirane & Peppinsky, 1955). Les deux différences essentielles sont (a) l'accrolement de deux octaèdres par une arête [ceux qui entourent Nb(4) et Nb(8)] et (b) le remplacement de deux octaèdres par deux tétraèdres [autour des atomes Nb(5,1) et Nb(5,2)]. Chaque tétraèdre a deux atomes d'oxygène communs avec les octaèdres accolés et superposés aux niveaux $z = 0,25$ et $z = 0,75$. La Fig. 2 montre dans l'espace cette agglomération de polyèdres. Les atomes de césium sont localisés dans les vastes canaux entrecroisés délimités par cet arrangement.

La moyenne des distances Nb—O dans les octaèdres, 1,995 Å, est tout à fait conforme à la normale. Dans les tétraèdres, les distances Nb—O varient de 1,74 à 1,92 Å, avec une moyenne de 1,83 Å nettement supérieure à celle de 1,73 Å trouvée dans $\text{Nb}_{17}\text{O}_{42}\text{F}$ (Åström, 1966). La distance moyenne Cs—O est de 3,24 Å. Les atomes de césium ont deux entourages

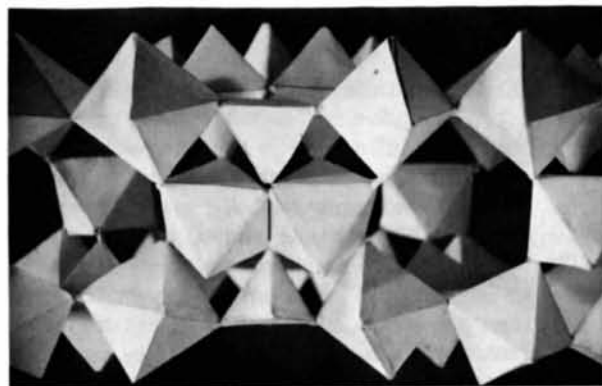


Fig. 2. Assemblage dans l'espace des tétraèdres et des octaèdres entourant le niobium.

différents selon qu'ils sont dans les cages simples [Cs(2) et Cs(4)] ou doubles [Cs(1) et Cs(3)]. Cs(2) et Cs(4) sont à proximité de quatre atomes d'oxygène tous situés du même côté à des distances variant de 3,15 à 3,34 Å. La distance qui vient ensuite, supérieure à 3,5 Å, ne peut être considérée comme constituant une liaison. Si l'on s'en tient à cette limite de 3,5 Å, Cs(1) et Cs(3) sont à proximité de sept atomes d'oxygène, également situés du même côté par rapport à eux. L'augmentation de ce nombre de voisins se traduit par une agitation thermique moins élevée (Tableau 1). Les cations sont proches les uns des autres: les plus courtes distances Nb—Nb, 3,492 et 3,509 Å, se trouvent entre l'atome de niobium du tétraèdre et celui des octaèdres accolés. La distance minimale Cs—Cs est de 4,15 Å.

Toutes les distances O—O ont été calculées. La plus courte est de 2,64 Å. Dans le tétraèdre NbO₄, la distance entre atomes d'oxygène est proche de 3 Å. Bien qu'évoquant le type pyrochlore, cette structure qui réunit tout au long de l'axe *c* un assemblage d'octaèdres et de tétraèdres entourant l'ion Nb⁵⁺ est tout à fait originale.

Références

- ÅSTRÖM, A. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 969–982.
 JONA, F., SHIRANE, G. & PEPINSKY, R. (1955). *Phys. Rev.* **98**, 903.
 REISMAN, A. & MINEO, J. (1961). *J. Phys. Chem.* **65**, 996–998.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 643–645

The α Phase of Ammonium Pentaborate Tetrahydrate

BY V. DOMENECH* AND J. SOLANS

Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Oviedo, Arias de Velasco s/n, Oviedo, Spain

AND X. SOLANS

Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Barcelona, Gran Via 585, Barcelona 7, Spain

(Received 21 March 1980; accepted 14 November 1980)

Abstract. NH₄[B₅O₆(OH)₄].2H₂O, monoclinic, *Pn*, *a* = 7.115 (1), *b* = 11.301 (2), *c* = 7.183 (3) Å, β = 99.92 (1)°, *Z* = 2, *D*_c = 1.57 Mg m⁻³. The structure was solved by isomorphous replacement from potassium pentaborate tetrahydrate coordinates, and refined by block-diagonal least squares to *R* = 0.058 for all observed reflections. The compound is pseudo-isostructural with potassium pentaborate tetrahydrate. The ammonium ion is eight-coordinated.

Introduction. The structure of the title compound has been investigated to examine any differences between the α phases of ammonium and potassium pentaborate.

Colourless prismatic crystals of the title compound were obtained by direct crystallization from the reaction mixture. A crystal 0.2 × 0.2 × 0.3 mm was used for crystal-data and intensity measurements on a Philips PW 1100 four-circle diffractometer. The unit cell was measured by automatically centring 23 independent reflections and refining the orientation matrix and unit-cell parameters by least squares. Intensities were collected with Mo *K* α radiation using the ω -scan technique [scan width = 1.0°(θ), scan

speed = 0.05°(θ) s⁻¹]. 828 independent reflections were measured within the range 3 ≤ θ ≤ 22°, 769 of which were treated as observed according the condition $I \geq 2\sigma(I)$.

The structure was solved by isomorphous replacement, using the pentaborate ion coordinates of potassium pentaborate tetrahydrate (Zachariasen & Plettinger, 1963). A subsequent Fourier synthesis revealed peaks for all non-hydrogen atoms. The structure was isotropically and anisotropically refined by block-diagonal least squares with a modified version of *SFLS* (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1966). The function minimized as $\sum w||F_o| - |F_c||^2$, with the weights of Cruickshank (1965). A difference synthesis revealed the peaks for the H atoms, which were refined isotropically, whereas the non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The refinement was terminated at *R* = 0.058 for all observed reflections, where *R* is defined as $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. †

* This paper reports part of the research work undertaken to satisfy the requirements for a DSc degree.

† Lists of structure factors, anisotropic thermal parameters and H atom coordinates have been deposited with the British Library Lending Division as Supplementary Publication No. SUP 35750 (8 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.