

Fig. 2. The unit-cell contents of uranyl hydroxide sulphamate trihydrate (*b* axis is vertical and *c* axis horizontal).

The bond lengths involving uranium are quite normal for uranyl compounds. The S—N bond length of 1.638 Å is comparable to 1.666 Å observed in potassium sulphamate (Cox *et al.*, 1967) and to 1.63 Å (Wadhawan & Padmanabhan, 1972) or 1.64 Å (Cain & Kanda, 1972) observed in ammonium sulphamate, but shorter than 1.772 Å (Cameron & Duncanson, 1976) or 1.7714 Å (Bats, Coppens & Koetzle, 1977) observed in sulphamic acid. The shorter bond length in sulphamates is generally attributed to the increased double-bond character involving the lone pair of nitrogen and unoccupied 3*d* orbitals of sulphur. According to this model π -bonding is not possible in the sulphamic acid owing to the existence of an H₃N— unit in the molecule and therefore an S—N single-bond length is observed.

The dimeric units are connected by a complex hydrogen-bond network as shown in Fig. 2. It can be seen from the short intermolecular distances shown in Table 3 that probably all H atoms are involved in the hydrogen bonding. The observed H-atom positions readily confirm this conclusion (the hydrogen bonding details have been deposited; see deposition footnote). The non-coordinated water molecule plays an important part in the hydrogen bonding.

References

- BATS, J. W., COPPENS, P. & KOETZLE, T. F. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 37–45.
- BENSON, G. A. & SPILLANE, W. J. (1980). *Chem. Rev.* **80**, 151–186.
- BROWN, C. J. & COX, E. G. (1940). *J. Chem. Soc.* pp. 1–10.
- CAIN, B. E. & KANDA, F. A. (1972). *Z. Kristallogr.* **135**, 253–261.
- CAMERON, A. F. & DUNCANSON, F. D. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1563–1564.
- CAPESTAN, M. (1960). *Ann. Chim. (Paris)*, **5**, 219–234.
- COX, G. W., SABINE, T. M., PADMANABHAN, V. M., BAN, N. T., CHUNG, M. K. & SURJADI, A. J. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 578–581.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- SAMPATH, S. & ARAVAMUDAN, G. (1971). *Indian J. Chem.* **9**, 1282–1285.
- SEREZHKIN, V. N. (1982). *Koord. Khim.* **8**, 131–140.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- STEWART, J. M. (1976). Editor, The XRAY system—version of 1976. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- TOIVONEN, J. & NIINISTÖ, L. (1983). *Inorg. Chem.* **22**, 1557–1559.
- WADHAWAN, V. K. & PADMANABHAN, V. M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1903–1907.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 9–11

Synthèse et Structure d'un Nouveau Titanoniobate: Le Trititanotétraniobate de Dibaryum, Ba₂Ti₃Nb₄O₁₈

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 31 mai 1983, accepté le 19 septembre 1983)

Abstract. $M_r = 1078.01$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 10.000$ (3), $b = 9.959$ (3), $c = 7.315$ (2) Å, $\beta = 111.29$ (2)°, $V = 678.8$ (3) Å³, $Z = 2$, $D_x = 5.27$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 10.77$ mm⁻¹, $F(000) = 972$, room temperature, $R(F) = 0.043$, $R_w = 0.063$ for 4510 independent reflexions.

The structure has a framework of *M*—O octahedra with $M = \text{Nb, Ti}$ or (Nb, Ti). A double zigzag ribbon of octahedra having common edges is interlaced with single chains of three-shared octahedra. The corner sharing of these different units produces tunnels in which Ba²⁺ ions are located.

0108-2701/84/010009-03\$01.50

© 1984 International Union of Crystallography

Introduction. A la suite de l'étude des niobates lamellaires $A_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) (Gasperin & Le Bihan, 1982) dont l'examen des propriétés électriques est actuellement en cours, il était intéressant de tenter d'obtenir un composé isotype en remplaçant l'alcalin par du baryum, l'excès de charge étant composé par le remplacement d'une partie de Nb^{5+} par Ti^{4+} . Une telle isotypie rendue possible par la similitude des rayons ioniques K^+ et Ba^{2+} a d'ailleurs été déjà mise en évidence entre BaTi_4O_9 et KTi_3NbO_9 (Wadsley, 1964).

Une mélange de composition $\text{Ba}_4(\text{Ti}_4\text{Nb}_2)\text{O}_{17}$ a donc été préparé à partir des composés BaCO_3 , TiO_2 et Nb_2O_5 , broyés ensemble dans les proportions molaires 4:4:1 et chauffés dans l'air à 1523 K pendant 15 h en présence d'oxyde de bore. Après refroidissement, le produit obtenu n'est pas le niobate lamellaire attendu; il se compose de trois fractions: des cristaux de type rutile noirs, un verre de composition inconnue et des monocristaux incolores que nous décrivons ci-dessous.

Tableau 1. Paramètres atomiques et coefficients d'agitation thermique équivalents

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j.$$

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
Ba	0,20448 (3)	0,08876 (3)	0,06374 (4)	0,85 (5)
Nb	0,10467 (4)	0,75127 (4)	0,35107 (5)	0,54 (5)
Ti	0	$\frac{1}{2}$	0	0,55 (5)
A(1)	0,5182 (1)	0,2697 (1)	0,5095 (1)	0,43 (3)
A(2)	0,3795 (1)	0,0151 (1)	0,6055 (1)	0,45 (5)
O(1)	0,4047 (4)	0,0907 (3)	0,8515 (4)	0,6 (1)
O(2)	0,5814 (3)	0,0840 (3)	0,6211 (4)	0,4 (1)
O(3)	0,8074 (3)	0,0709 (3)	0,4761 (4)	0,4 (1)
O(4)	0,9843 (3)	0,0883 (3)	0,2516 (5)	0,5 (1)
O(5)	0,0697 (3)	0,1617 (3)	0,6458 (4)	0,5 (1)
O(6)	0,3237 (3)	0,1719 (3)	0,4633 (4)	0,5 (1)
O(7)	0,5096 (3)	0,1626 (3)	0,2545 (4)	0,4 (1)
O(8)	0,7001 (3)	0,1740 (3)	0,0459 (5)	0,6 (1)
O(9)	0,8990 (4)	0,1688 (3)	0,8755 (4)	0,5 (1)

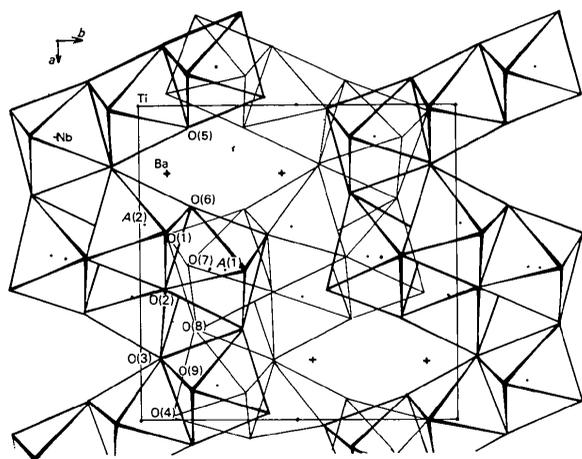


Fig. 1. Projection de la structure suivant l'axe [001].

Partie expérimentale. Symétrie monoclinique mise en évidence sur films. Cristal en forme de plaquette (100) limitée par les faces (011), (01 $\bar{1}$), (010), (0 $\bar{1}$ 0) et (00 $\bar{1}$); dimension maximum: 250 μm , dimension minimum (épaisseur): 40 μm . Diffractomètre Philips PW 1100, monochromateur en graphite, radiation $\text{Mo K}\alpha$, méthode d'intégration $\omega/2\theta$ avec une vitesse de balayage de 0,025° s⁻¹. Paramètres affinés par moindres carrés à partir de 25 réflexions. 4510 réflexions indépendantes non nulles [$I \geq 3\sigma(I)$] mesurées entre 4 et 50° avec $-20 \leq h \leq 20$, $0 \leq k \leq 13$, $0 \leq l \leq 13$. Trois réflexions de référence mesurées toutes les heures sans variation significative d'intensité. Conditions d'extinction: $0k0$ avec $k = 2n$ et $h0l$ avec $l = 2n$ imposant le groupe $P2_1/c$.

Les sections de Patterson tridimensionnelles permettent de localiser un atome de baryum et quatre atomes indépendants auxquels ont été attribués, dans un premier temps, la table de diffusion $[f(\text{Ti}^{4+}) + f(\text{Nb}^{5+})]/2$. Les séries de Fourier font apparaître neuf atomes d'oxygène indépendants et montrent que sur les quatre cations (Nb, Ti), il y a un atome de niobium et un atome de titane. Après correction de l'absorption par la méthode analytique de de Meulenaer & Tompa (1965) tenant compte du faciès et des dimensions du cristal (minimum de transmission: 0,171, maximum: 0,809), les affinements par moindres carrés (AFFINE: modification du programme Busing, Martin & Levy, 1962) donnent $R = 0,043$ et $R_w = 0,063$ pour les 4510 réflexions non nulles par affinement successif des paramètres et des facteurs de température isotropes puis anisotropes; fonction minimisée: $\sum w(\Delta F)^2$. Après suppression des quatre réflexions les plus intenses affectées par l'extinction secondaire, $R = 0,042$ et $R_w = 0,062$ pour 4506 réflexions avec $w = 1/\sigma^2$.

Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Dispersion anormale prise en compte pour les atomes lourds. $(\Delta\rho)_{\text{max}}$ dans la dernière série différence: 0,5 e Å⁻³; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$ dans le dernier cycle: 0,2.

Discussion. Les paramètres atomiques et les facteurs de température isotropes équivalents sont reportés dans le Tableau 1.

La Fig. 1 représente une projection de la structure suivant l'axe [001]. On voit que les atomes A(Nb, Ti), Nb et Ti sont au centre d'octaèdres s'associant soit par les arêtes soit par les sommets dans une configuration qui n'avait pas encore été rencontrée dans les niobates ou titanoniobates et qui peut se décrire de la façon suivante: l'ensemble de l'édifice est constitué de deux

* Les listes des facteurs de structure observés et calculés et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38872: 22 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.

éléments, (I) et (II). (I) est un groupe de trois octaèdres accolés par les arêtes: (Nb,Ti,Nb)—O₁₄. (II) est un groupe de quatre octaèdres A₄O₁₆ imbriqués par les arêtes avec deux sommets communs à trois d'entre eux. Ce groupement est à la base de plusieurs structures de niobates ou titanoniobates lamellaires dont la charpente se différencie par la façon dont ils sont reliés les uns aux autres.

Les éléments (I) et (II) sont liés l'un à l'autre par l'intermédiaire de deux sommets en une sorte de chevron ($\angle I-II = 69,1^\circ$) que les éléments de symétrie de la maille reproduisent en I' et II' (en traits fins sur la figure). Comme les éléments I-II, les éléments I-I' et II-II' sont liés les uns aux autres par deux sommets.

Cet assemblage tisse dans la maille un réseau tridimensionnel très compact de chaînes d'octaèdres simples et doubles qui s'entrecroisent et ménagent, parallèlement à la direction [001] des cavités infinies dans lesquelles se placent les atomes de baryum.

Les distances cation-anion et les distances les plus courtes entre cations figurent dans le Tableau 2. Les distances cation-oxygène dans les octaèdres varient de 1,827 à 2,175 Å et sont conformes à celles que l'on rencontre habituellement dans les titanoniobates. L'octaèdre le plus régulier est celui qui entoure l'atome de titane. Les cations sont proches les uns des autres, la distance la plus courte étant Nb-Ti = 3,04 Å. On constate donc que les forces de répulsion incitent l'ion Ti⁴⁺, moins fortement chargé et plus petit que Nb⁵⁺ à occuper la position où la distance cation-cation est la plus faible avant d'occuper les octaèdres qui ont plusieurs arêtes en commun et qu'ils partagent à égalité avec Nb⁵⁺. En effet, l'homogénéité des facteurs de température montre que la répartition I-I du niobium et

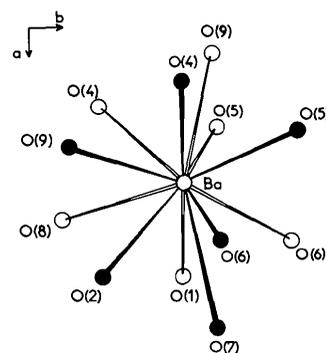


Fig. 2. Entourage du baryum.

du titane dans les sites A(1) et A(2) ne peut pas être mise en doute.

L'atome de baryum est entouré de douze atomes d'oxygène à des distances bien groupées variant de 2,85 à 3,05 Å. Son environnement d'anions est représenté Fig. 2.

Toutes les distances O-O inférieures à 3,5 Å ont été calculées. Deux d'entre elles sont inférieures à 2,6 Å: O(2)-O(2) = 2,548 (5) et O(2)-O(6) = 2,565 (4) Å; ce sont les arêtes communes aux octaèdres A(1) et A(2).

En conclusion, la formule structurale du composé que nous venons de décrire est Ba₂TiNb₂(Ti,Nb)₄O₁₈. Elle suggère que le composé au potassium K₂TiNb₆O₁₈, dans lequel les sites A(1) et A(2) ne seraient occupés que par du niobium, est susceptible d'exister avec une maille identique, de même que les composés A₂B₇O₁₈ de composition (K_xBa_{2-x})(Ti_{3-x}Nb_{4+x})O₁₈ avec 0 ≤ x ≤ 2. Il faudrait toutefois que le remplacement de (Nb,Ti)^{4,5+} par Nb⁵⁺ ne constitue pas pour les oxygènes O(2) et O(7), sommets triples communs aux octaèdres A(1) et A(2), un excès de charge qui rende la structure instable.

Enfin, signalons que dans un article récent, Gatehouse & Nesbit (1981) remarquent que le désordre, d'ailleurs inhomogène, des cations des sites octaédriques (Ti-Nb ou Ti-Ta) est une caractéristique constante de ces composés. De ce point de vue, Ba₂Ti₃Nb₄O₁₈ est différent et c'est la première fois qu'une partition Nb-Ti aussi nette est observée dans les titanoniobates.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- GASPERIN, M. & LE BIHAN, M. T. (1982). *J. Solid State Chem.* **43**, 346-353.
- GATEHOUSE, B. M. & NESBIT, M. C. (1981). *J. Solid State Chem.* **39**, 1-6.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014-1018.
- WADSLEY, A. D. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 623-628.

Tableau 2. Distances caractéristiques (Å)

Nb-O(9)	1,827 (3)	Ba-O(6)	2,845 (3)
-O(4)	1,873 (3)	-O(9)	2,861 (3)
-O(5)	1,955 (3)	-O(6)	2,877 (3)
-O(8)	1,976 (3)	-O(1)	2,945 (4)
-O(3)	2,168 (3)	-O(5)	2,949 (3)
-O(9)	2,175 (3)	-O(7)	2,950 (3)
<Nb-O>	1,995	-O(9)	2,968 (3)
		-O(4)	2,972 (3)
		-O(4)	2,989 (3)
		-O(5)	2,990 (3)
Ti-O(5)	1,918 (3) × 2	-O(8)	2,993 (2)
-O(4)	1,973 (4) × 2	-O(2)	3,046 (3)
-O(3)	1,999 (3) × 2	-O(2)	3,046 (3)
<Ti-O>	1,963	<Ba-O>	2,949
A(1)-O(8)	1,828 (3)	Ba-A(1)	3,5900 (9)
-O(1)	1,899 (3)	-Nb	3,7094 (2)
-O(7)	1,946 (3)	-A(2)	3,7373 (3)
-O(2)	2,028 (3)	-Ti	3,9804 (0)
-O(6)	2,090 (3)		
-O(7)	2,123 (3)	Nb-Ti	3,0406 (3)
<A(1)-O>	1,985	A(1)-A(2)	3,091 (1)
A(2)-O(6)	1,847 (3)		
-O(1)	1,881 (3)		
-O(3)	1,942 (3)		
-O(2)	2,085 (3)		
-O(2)	2,096 (3)		
-O(7)	2,141 (3)		
<A(2)-O>	1,999		