

(Cs_{0,75}K_{0,25})(Nb,Ti)U₂O₁₁: un Niobotitanouranate Alcalin de Type Structural Nouveau

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 4 février 1985, accepté le 9 octobre 1985)

Abstract. $M_r = 902.408$, orthorhombic, $Amam$, $a = 7.630$ (2), $b = 10.923$ (2), $c = 13.609$ (3) Å, $V = 1134.21$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 5.29$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 31.2$ mm⁻¹, $F(000) = 1429.74$, room temperature, $R(F) = 0.055$, $wR = 0.075$ for 2189 independent reflexions. The structure is built up from two kinds of domains: the first with Cs ions, the other with K and O(1) in statistical positions. U⁶⁺ forms a uranyl bond (U–O 1.81 Å) perpendicular to five other neighbours with U–O 2.32 to 2.40 Å. Nb⁵⁺ and Ti⁴⁺ are distributed at random in pairs of triangular bipyramids joined by a corner. Alkali ions are located inside these polyhedra defining infinite [(Nb,Ti)U₂O₁₁]⁻ tunnels parallel to the a axis. (Nb,Ti)–O distances vary between 1.78 and 1.97 Å, Cs–O between 3.19 and 3.25 Å, and K–O between 2.64 and 2.71 Å.

Introduction. Jusqu'à présent, les seuls composés oxydés connus contenant à la fois de l'uranium, du niobium et un alcalin étaient de type pyrochlore (A₂B₂O₇, cubique, $Fd3m$), l'uranium et l'alcalin y occupant le même site A. La première fois qu'ils furent obtenus, ce fut accidentellement, au cours du chauffage à 1673 K d'un mélange d'oxydes d'uranium et de niobium qui se comporta comme une véritable 'pompe' à sodium vis à vis de la céramique du four (Chevalier, 1973).

Le même fait vient de se reproduire: le chauffage à 1573 K d'un mélange d'oxydes UO₂, TiO₂ et Nb₂O₅ a donné, en plus de la phase UTiNb₂O₁₀ attendue, des cristaux orthorhombiques inconnus, transparents, de couleur jaune. Leur structure est restée incompréhensible jusqu'à ce qu'une analyse à la microsonde y révèle la présence de Cs et de K. Des synthèses antérieures faites dans le même four avec ces deux alcalins sont la cause de ce nouveau 'piégeage', la haute température favorisant la restitution d'ions absorbés par les parois.

Cet article concerne la description et l'étude structurale de l'un de ces cristaux.

Partie expérimentale. Symétrie orthorhombique mise en évidence sur films. Cristal en forme de plaquette (001) limitée par les faces (0 $\bar{1}$ 0) (1 $\bar{1}$ 0) (120) ($\bar{2}$ 20); dimension maximale: 240 μm ; dimension minimale (épaisseur): 40 μm . Diffractomètre Philips PW 1100, monochromateur en graphite, méthode d'intégration $\omega/2\theta$

avec une vitesse de balayage de 0,015°s⁻¹. Paramètres affinés par moindres carrés à partir de 25 réflexions entre 10 et 15° θ . 2189 réflexions indépendantes non nulles [$I \geq 3\sigma(I)$] mesurées entre 4 et 50° avec $0 \leq h \leq 16$, $0 \leq k \leq 23$, $0 \leq l \leq 28$. Trois réflexions de référence mesurées toutes les heures sans variation significative d'intensité. Conditions d'extinction: hkl $k + l = 2n$; $h0l$ $h = 2n$; groupes $Amam$ ou $Ama2$. Correction de l'absorption par la méthode analytique de de Meulenaer & Tompa (1965) tenant compte des dimensions et du faciès du cristal. Minimum de transmission: 0,04, maximum: 0,313.

Les sections de Patterson tridimensionnelles permettent de localiser le site de l'uranium et deux autres sites indépendants auxquels furent donnés, dans un premier temps, les tables de diffusion de Nb⁵⁺ et de Ti⁴⁺. Les séries de Fourier ayant fait apparaître cinq sites d'atomes d'oxygène, les séries-différence mettent alors en évidence deux sites de très faible densité électronique. Le calcul des distances entre les différentes positions trouvées permet d'attribuer le site Nb à $\frac{3}{4}$ Cs et le site Ti à (Nb + Ti)/2, les deux résidus électroniques étant respectivement K/8 et O/8. Les variations des multiplicateurs confirment cette hypothèse et indiquent que l'un des atomes d'oxygène est, comme le césium, légèrement lacunaire.

Affinements par moindres carrés ($AFINE$, modification du programme de Busing, Martin & Levy, 1963) dans le groupe centrosymétrique $Amam$ des coordonnées atomiques et des facteurs de température isotropes, puis anisotropes pour les atomes U, (Nb,Ti) et Cs. Fonction minimisée $\sum w(\Delta F)^2$ avec $w = 1/\sigma^2$. $R = 0,055$; $wR = 0,075$; * $S = 4,3321$ pour les 2189 réflexions indépendantes mesurées. Facteur d'extinction $0,267 \times 10^{-7}$; rapport maximum Δ/σ au dernier cycle 4×10^{-2} . $\Delta\rho$ max. $2,7 e \text{ \AA}^{-3}$ localisé sur le site de l'uranium. Facteurs de diffusion extraits de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974), dispersion anormale prise en compte pour les atomes U, Nb et Cs.

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42565: 16 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.

Tableau 1. Paramètres atomiques ($\times 10^4$; sauf y et z de U: $\times 10^5$) et B_{eq} (U; Nb, Ti; Cs) ou isotrope (\AA^2)

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

Positions équivalentes: (i) x, y, z ; (ii) $-x, -y, z$; (iii) $\frac{1}{2} - x, y, z$; (iv) $\frac{1}{2} + x, -y, z$; (v) $-x, -y, -z$; (vi) $x, y, -z$; (vii) $\frac{1}{2} + x, -y, -z$; (viii) $\frac{1}{2} - x, y, -z$.

	x	y	z	$B_{\text{eq}}/B_{\text{iso}}$
U	$\frac{1}{2}$	22691 (1)	26336 (3)	0,91 (1)
Nb	0	0	3692 (1)	0,99 (2)
0,75 Cs	0	0	0	2,9 (1)
0,75 O(1)	0	$\frac{1}{2}$	0	1,4 (2)
0,125 O(1')	488 (66)	3994 (43)	0	0,5 (5)
O(2)	$\frac{1}{2}$	8161 (9)	1248 (8)	1,7 (1)
O(3)	$\frac{1}{2}$	1397 (9)	1502 (8)	1,8 (1)
O(4)	$\frac{1}{2}$	5413 (7)	1467 (6)	1,0 (1)
O(5)	347 (8)	3532 (5)	1994 (4)	1,3 (1)
0,125 K	188 (41)	1584 (26)	0	2,5 (4)

Tableau 2. Distances cation-anion (\AA)

U—O(2)	1,81 (1)	Cs—O(3)	3,185 (5) ($\times 4$)
—O(3)	1,81 (1)	—O(2)	3,249 (5) ($\times 4$)
—O(5)	2,315 (5) ($\times 2$)		
—O(4)	2,368 (5)	K—O(1')	2,64 (5)
—O(5)	2,396 (5) ($\times 2$)	—O(2)	2,68 (3) ($\times 2$)
		—O(3)	2,71 (2) ($\times 2$)
(Nb,Ti)—O(1)	1,780 (1)		
—O(5)	1,874 (5) ($\times 2$)		
—O(4)	1,972 (2) ($\times 2$)		

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

Les deux alcalins se remplacent dans la structure dans la proportion de 3 Cs pour 1 K. Ce dernier se délocalise en une position statistique pour se rapprocher des atomes d'oxygène et ce déplacement est accompagné de la délocalisation de $\frac{1}{2}$ de l'oxygène O(1) en une position également statistique O(1').

Pour clarifier la représentation, la Fig. 1 illustre le cas des $\frac{3}{4}$ des mailles dans lesquelles l'alcalin est le césium, tandis que la Fig. 2 montre le $\frac{1}{4}$ des mailles contenant le potassium et l'oxygène O(1') dans l'une des deux configurations possibles, l'autre étant symétrique par rapport à O(1). La structure se compose d'anneaux entourant l'alcalin dans lesquels alternent les polyèdres entourant l'uranium et des bipyramides triangulaires autour de l'ion mixte Nb,Ti. Ces anneaux, qui se superposent par l'intermédiaire des sommets O(4) et O(5), forment dans la direction [100] des canaux infinis.

Les distances cation-anion figurent dans le Tableau 2. L'uranium est entouré de sept atomes: une liaison uranyle pratiquement linéaire [\angle O(2)—U—O(3) 179,1 (5) $^\circ$] perpendiculaire à quatre atomes O(5) et à un cinquième atome, O(4), appartenant au polyèdre Nb,Ti; \angle O(2)—U—O(5) = 89,7 (3) et \angle O(2)—U—O(4) = 91,5 (4) $^\circ$. L'ensemble forme une bipyramide pentagonale aplatie, polyèdre classique déjà trouvé autour de U⁶⁺ dans K₃UO₂F₅ (Zachariasen, 1954). Les ions Nb⁵⁺ et Ti⁴⁺ qu'il est fréquent de voir se remplacer au centre du même octaèdre ont un entourage inhabituel de cinq atomes. Dans le cas des mailles avec césium, c'est une bipyramide triangulaire presque parfaite. Elle est légèrement déformée par le déplacement de O(1) en O(1') quand le potassium remplace le césium. Dans les deux cas, ces bipyramides triangulaires se groupent par deux par l'intermédiaire des sommets O(1) ou O(1'), formant un groupement Nb₂O₅ rencontré ici pour la première fois avec Nb—Nb 3,56 Å. Les distances sont conformes aux normes habituelles avec \langle (Nb,Ti)—O \rangle 1,89 ou 1,96 Å. Le césium est au centre d'un cube formé par les oxygènes des liaisons uranyles à une distance moyenne Cs—O 3,22 Å. Enfin, le potassium est au centre d'une pyramide quadrangulaire à une moyenne de 2,68 Å de cinq atomes d'oxygène. C'est

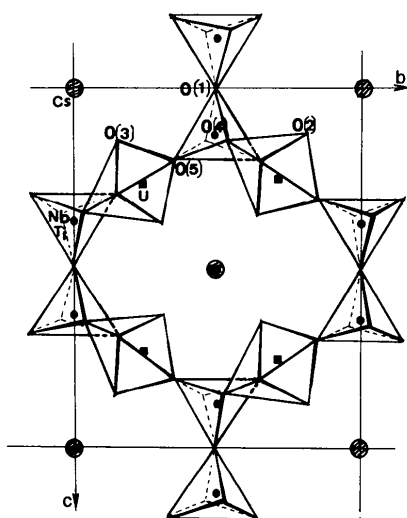


Fig. 1. Projection de la structure selon [100] lorsque l'alcalin est le césium.

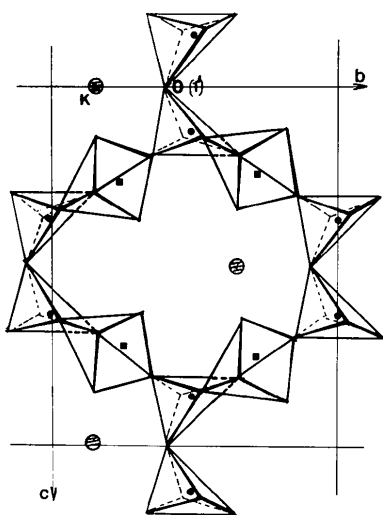


Fig. 2. Projection de la structure selon [100] lorsque l'alcalin est le potassium.

une coordination peu fréquente, mais elle a été récemment rencontrée dans le niobate lamellaire $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (Gasperin & Le Bihan, 1982). Toutes les distances O—O ont été calculées: la plus courte, O(4)—O(5), est de 2,56 Å.

En conclusion, cet oxyde dans lequel la plupart des cations ont un entourage peu fréquent est membre d'une nouvelle famille cristallographique de formule générale $A^+B_2^{4.5+}U_2^{6+}O_{11}$ avec $A = \text{K,Cs}$ et $B = (\text{Nb,Ti})$.

L'examen de la balance des charges montre qu'il n'est pas impossible qu'un alcalino-terreux de grande dimension comme le baryum puisse donner un composé isotype de formule $\text{BaTi}_2\text{U}_2\text{O}_{11}$, et cette synthèse sera tentée. D'autre part, les canaux infinis qui composent la structure incitent à penser que ces niobotitanouranates

pourraient être, sur le site de l'alcalin, le siège d'échanges cationiques.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1963). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CHEVALIER, R. (1973). Thèse d'Etat Paris. CNRS n° A 0 8636.
- GASPERIN, M. & LE BIHAN, M. T. (1982). *J. Solid State Chem.* **43**, 346–353.
- International Tables for X-ray Crystallography*. (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
- ZACHARIASEN, W. H. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 795–799.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 138–141

GdMg₅: a Complex Structure with a Large Cubic Cell

BY M. L. FORNASINI AND P. MANFRINETTI

Istituto di Chimica Fisica, Università di Genova, Palazzo delle Scienze, Corso Europa, 16132 Genova, Italy

AND K. A. GSCHNEIDNER JR

Ames Laboratory, and Department of Material Sciences and Engineering, Iowa State University, Ames, IA 50011, USA*

(Received 8 July 1985; accepted 24 September 1985)

Abstract. $M_r = 280$, cubic, $F\bar{4}3m$, $a = 22.344(8)$ Å, $V = 11155(7)$ Å³, $D_m(293\text{ K}) = 3.03$, $D_x = 3.03$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 11.5$ mm⁻¹, $F(000) = 9059$, room temperature, $R = 0.048$ for 606 reflections with $F_o > 2\sigma(F_o)$. The final composition was determined to be GdMg_{5.05}. The structure, which is closely related to that of $\text{Sm}_{11}\text{Cd}_{45}$, consists of nested polyhedra units A , B , C , D with their centres at $0,0,0$; $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; and $\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}$, respectively. The units A and D , each containing 27 atoms, are typical of the body-centred cubic structure, while the units B and C , each containing 29 atoms, are found in the α -Mn structure. The A unit has two partially occupied Mg positions and another position filled two thirds by Gd and one third by Mg atoms. Cubes plus octahedra (CN 14) and Kasper polyhedra (CN 12, 14, 16) are the most common coordination polyhedra in this structure.

Introduction. In a recent revision of the Gd–Mg phase diagram (Manfrinetti & Gschneidner, 1985) the existence of three phases with cubic symmetry was

confirmed: GdMg (CsCl type), GdMg₂ (MgCu₂ type) and GdMg₃ (BiF₃ type). A fourth phase, which was located by thermal and metallographic analyses, was found to lie close to a composition of 84 at.% Mg and to have a face-centred cubic cell with $a \approx 22.35$ Å. A compound with formula GdMg_{4.5} (82 at.% Mg) and with the same crystallographic characteristics was reported by Kripyakevich & Evdokimenko (1969), but the structure remained unresolved. The present paper is concerned with the structure determination of this phase, in order to complete the study of the Gd–Mg system.

Experimental. 5 g of alloy containing 84 at.% Mg prepared from 99.8 at.% pure Gd and >99.9 at.% pure Mg by melting in a sealed Ta crucible and slowly cooling. The density of the bulk material determined pycnometrically using *sym*-dibromoethane as the fluid. A parallelepiped single crystal $0.07 \times 0.12 \times 0.15$ mm examined using an Enraf–Nonius CAD-4 automatic diffractometer and graphite-monochromated Mo $K\alpha$ radiation; the lattice constant determined from powder patterns. Data collection in the ω – θ scan mode up to $\sin\theta/\lambda = 0.65$ Å⁻¹ with intensity variations of <2% for 1295 reflections with $0 \leq h, k, l \leq 16$ and $h > l, k > l$. A

* Operated for the US Department of Energy by Iowa State University under contract No. W-7405-ENG-82. This work was partially supported by the Office of Basic Energy Sciences.