

Fig. 1. Stereoscopic view of the unit cell along the *b* axis.

consequences of deuteration of HAN are thus rather small. As shown in Fig. 1, the crystals at room temperature are devoid of water of crystallization despite the strong affinity that HAN and H₂O have for one another.

The local environment of the NH₃OH⁺ ion is shown in Fig. 2. All of the H atoms take part in hydrogen bonding, with H(2) being bifurcated between O(2) and O(3). This distribution is consistent with the H to NO₃⁻ stoichiometry and the tendency for all H atoms in salts such as HAN to be involved in hydrogen bonding (Olovsson & Jönsson, 1976). The interionic O...O and O...N distances correspond to O—H and N—H bond distances of about 0.96 and 1.03 Å, respectively (Olovsson & Jönsson, 1976). As expected, however, the distances refined from diffraction data are about 0.2 Å shorter than this because of the scattering model used for the H atoms. Within the nitrate anion the N—O bond distances differ slightly despite the fact that all of the O atoms are involved in significant hydrogen-bonding interactions.

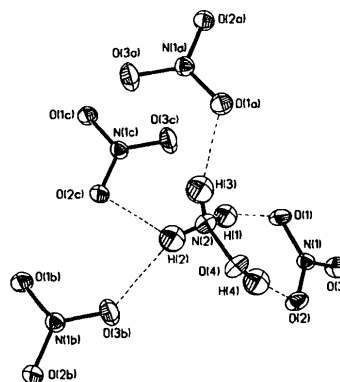


Fig. 2. The local environment of NO₃⁻ ions surrounding the [NH₃OH]⁺ ion showing the hydrogen-bonding interactions.

TBB thanks the Army Research Office for support under DAAG-29-84-K-0198 and Dr R. A. Fifer for a sample of HAN-*d*₄. FKR thanks the Army Research Office for support under DAAG-29-85-K-0064.

References

- CRONIN, J. T. & BRILL, T. B. (1986). *J. Phys. Chem.* **90**, 178–181.
 FIFER, R. A. (1984). Chemical Propulsion Information Agency Publication No. 412, Vol. II, pp. 529–541.
 FRENZ, B. A. (1980). *Enraf-Nonius Structure Determination Package*. Version 17. College Station, Texas.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
 KLEIN, N. (1985). BRL TR-2641. Ballistics Research Laboratory, Aberdeen Proving Ground, Maryland.
 OLOVSSON, S. & JÖNSSON, P.-G. (1976). In *The Hydrogen Bond*, Vol. II, edited by P. SCHUSTER, G. ZUNDEL & C. SANDORFY, pp. 393–457. New York: North-Holland.
 SHELDRIK, G. M. (1983). *SHELXTL Users Manual*. Revision 4.1. Nicolet XRD Corporation, Madison, Wisconsin.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 404–406

Synthèse et Structure du Niobouranate de Césium: CsNbUO₆

PAR MADELEINE GASPERIN

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie associé au CNRS, Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 18 juin 1986, accepté le 13 octobre 1986)

Abstract. $M_r = 559.85$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 7.430$ (1), $b = 8.700$ (1), $c = 10.668$ (2) Å, $\beta = 105.08$ (1)°, $V = 665.8$ (3) Å³, $Z = 4$, $D_x = 5.58$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 30.1$ mm⁻¹, $F(000) = 944$, room temperature, $R(F) = 0.052$, $wR = 0.065$ for 2974 independent reflexions. The UO₇ and NbO₅ polyhedra are similar to those of KNbUO₆ and RbNbUO₆, with a nearly collinear uranyl group normal to the plane of five secondary bonds around U⁶⁺. These polyhedra are also linked in

0108-2701/87/030404-03\$01.50

© 1987 International Union of Crystallography

slabs with Cs⁺ between them. However, inside the linkage is different, probably owing to the larger size of the Cs⁺ ion.

Introduction. Cette étude complète la description de la nouvelle famille cristallochimique de niobouranates d'ions monovalents entreprise récemment (Gasperin, 1986, 1987). Nous en avons déduit que, selon la proportion relative d'ions monovalents et de (Nb⁵⁺ + U⁶⁺), ces composés pouvaient appartenir à deux types structuraux: l'un en tunnels si $[A^+]/[U^{6+} + Nb^{5+}] = 0,25$ et l'autre en feuillets si $[A^+]/[U^{6+} + Nb^{5+}] = 0,5$.

Une analyse qualitative à la microsonde de Castaing des cristaux décrits ici décèle les éléments U, Nb et Cs. Pourtant, la maille, bien que de compacité voisine de celle des mailles des niobouranates déjà étudiés, est de dimensions et de symétrie tout à fait différentes, ce qui suppose un arrangement structural autre.

Partie expérimentale. Chauffage à l'air à 1473 K pendant 15 heures de U₃O₈, Nb₂O₅ et Cs₂CO₃ avec 1 U + 1 Nb + 2,5 Cs. Cristaux jaunes transparents après lavage à l'eau bouillante.

Symétrie monoclinique $P2_1/c$ mise en évidence sur films. Plaquette (100) limitée par les faces (010), (0 $\bar{1}$ 1), (103) et (10 $\bar{3}$); dimensions maximales: 220 μ m; dimension minimale (épaisseur): 20 μ m. Diffractomètre Philips PW 1100, monochromateur en graphite, méthode d'intégration $\omega/2\theta$, vitesse de balayage de 0,015° s⁻¹. Paramètres affinés par moindres carrés à partir de 25 réflexions entre 10 et 15° θ . 4071 réflexions indépendantes non nulles mesurées entre 4 et 40° avec $-12 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 15$, $0 \leq l \leq 19$. Trois réflexions de référence: 124, 040, 0 $\bar{1}$ 5 mesurées toutes les heures avec une variation moyenne de 0,0129. Correction de l'absorption par la méthode analytique de Meulenaer & Tompa (1965). Minimum de transmission 0,025, maximum 0,539.

Les sections de Patterson tridimensionnelles permettent de localiser le site de l'uranium et celui de deux autres atomes de poids voisins. Les sections de Fourier font ensuite apparaître six sites indépendants d'atomes d'oxygène. Le calcul des distances permet alors d'attribuer correctement à Nb⁵⁺ et à Cs⁺ les sites de poids voisins.

Affinements sur F par moindres carrés [AFINE, modification du programme de Busing, Martin & Levy (1963)] des coordonnées atomiques et des facteurs de température isotropes, puis anisotropes. Fonction minimisée $\sum w(\Delta F^2)$ avec $w = 1/\sigma^2$. $R = 0,052$; $wR = 0,065$ pour les 3074 réflexions telles que $I \geq 3\sigma(I)$.*

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43490: 20 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 ($\times 10^4$) et $B_{eq}(\text{\AA}^2)$ de CsNbUO₆

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

	x	y	z	B_{eq}
U	128,4 (6)	9818,5 (4)	3214,3 (3)	0,79 (1)
Nb	1135 (1)	1513,8 (9)	557,2 (8)	0,84 (2)
Cs	5409 (1)	2289 (1)	8609,7 (9)	2,09 (3)
O(1)	7722 (12)	231 (9)	2677 (9)	1,6 (3)
O(2)	7415 (13)	590 (10)	6279 (8)	1,5 (3)
O(3)	9654 (13)	574 (8)	8888 (7)	1,1 (2)
O(4)	314 (14)	1464 (8)	4937 (7)	1,3 (2)
O(5)	3475 (15)	1341 (11)	709 (9)	2,0 (3)
O(6)	751 (13)	2132 (8)	2216 (7)	1,1 (2)

Au dernier cycle, $S = 3,29$; $\Delta/\sigma_{max} = 4 \times 10^{-2}$; $\Delta\rho_{min} = -7,5$ $\Delta\rho_{max} = 10$ e \AA^{-3} localisé au voisinage du site de l'uranium. Ces valeurs élevées de $\Delta\rho$ sont dues aux effets de limitations de séries: à 40° θ , le facteur de diffusion de U⁶⁺ est encore de 27 e⁻. Facteurs de diffusion extraits de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974); dispersion anormale prise en compte pour les atomes U, Nb et Cs. Ordinateur utilisé: MATRA 570/CX.

Discussion. La formule qui découle des affinements est (CsNbUO₆)₄.

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 le long de l'axe [100]. On voit que les polyèdres entourant l'uranium et le niobium s'y enchaînent en feuillets séparés par les atomes de césium. De ce point de vue, ce composé s'apparente à KNbUO₆ (Gasperin, 1987). Mais il en diffère – et c'est ce qui détermine le changement de symétrie – par la façon dont les polyèdres s'enchaînent entre eux à l'intérieur des feuillets: la Fig. 2(a) représente ces enchaînements dans une projection effectuée parallèlement à la direction [100]. A titre de comparaison, la Fig. 2(b) représente la structure des feuillets dans le composé KNbUO₆ (orthorhombique $Pcab$ avec $a = 7,58$, $b = 11,32$, $c = 15,26$ \AA). On constate que, dans CsNbUO₆, les pyramides NbO₅ ne sont plus liées les unes aux autres par les sommets comme dans KNbUO₆, mais qu'elles sont soit liées par une arête (la distance Nb–Nb est alors très courte: 3,19 \AA), soit séparées par des polyèdres UO₇. Les feuillets de CsNbUO₆ sont donc plus denses que ceux de KNbUO₆.

Les distances et les angles cations–anions figurent dans le Tableau 2. Les polyèdres entourant l'uranium et le niobium sont tout à fait identiques à ceux de KNbUO₆: autour de l'uranium, on trouve une bipyramide pentagonale avec une liaison uranyle O(1)–U–O(2) pratiquement perpendiculaire au plan de cinq atomes O(3), O(4) et O(6). Autour du niobium, on trouve une bipyramide triangulaire avec une distance

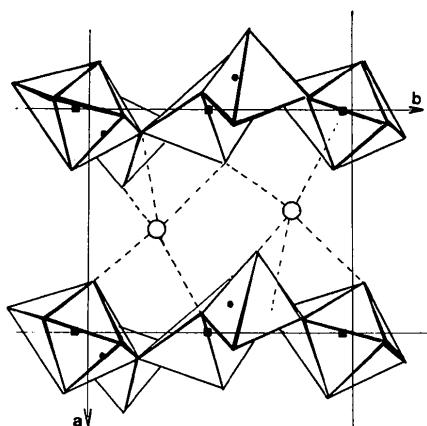


Fig. 1. Projection de la structure de CsNbUO₆ selon la direction [100]. ■ U, ● Nb, ○ Cs.

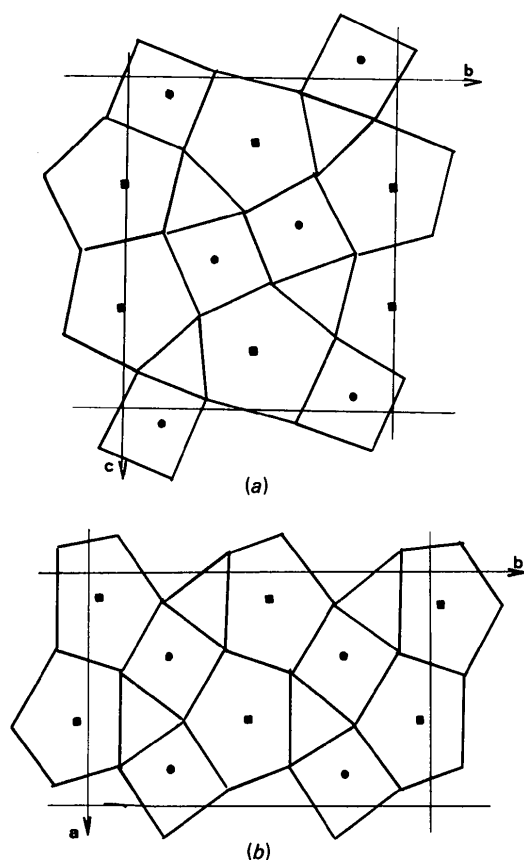


Fig. 2. (a) Enchaînement des polyèdres NbO₅ et UO₇ dans CsNbUO₆. (b) Enchaînement des polyèdres NbO₅ et UO₇ dans KNbUO₆.

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) cations-anions dans les polyèdres de CsNbUO₆

U—O(1)	1,766 (9)	U—O(4)	2,362 (8)
U—O(2)	1,800 (9)	U—O(6)	2,376 (7)
U—O(4)	2,306 (7)	U—O(6)	2,438 (7)
U—O(3)	2,316 (8)		
O(1)—U—O(2)	178,5 (5)	O(2)—U—O(6)	93,9 (3)
O(1)—U—O(4)	88,7 (4)	O(4)—U—O(3)	149,2 (3)
O(1)—U—O(3)	92,0 (4)	O(4)—U—O(4)	67,7 (3)
O(1)—U—O(4)	91,0 (4)	O(4)—U—O(6)	81,5 (3)
O(1)—U—O(6)	88,9 (4)	O(4)—U—O(6)	134,7 (3)
O(1)—U—O(6)	86,2 (3)	O(3)—U—O(4)	143,0 (2)
O(2)—U—O(4)	92,2 (4)	O(3)—U—O(6)	67,7 (2)
O(2)—U—O(3)	86,6 (4)	O(3)—U—O(6)	76,10 (3)
O(2)—U—O(4)	90,4 (4)	O(4)—U—O(6)	149,2 (2)
O(2)—U—O(6)	90,1 (4)		
Nb—O(5)	1,71 (1)	Nb—O(3)	2,007 (7)
Nb—O(4)	1,922 (7)	Nb—O(3)	2,043 (7)
Nb—O(6)	1,940 (8)		
O(5)—Nb—O(4)	109,7 (4)	O(4)—Nb—O(3)	90,9 (3)
O(5)—Nb—O(6)	108,9 (4)	O(4)—Nb—O(3)	145,5 (4)
O(5)—Nb—O(3)	110,9 (4)	O(6)—Nb—O(3)	138,2 (4)
O(5)—Nb—O(3)	104,8 (4)	O(6)—Nb—O(3)	82,0 (3)
O(4)—Nb—O(6)	87,2 (3)	O(3)—Nb—O(3)	76,2 (3)
Cs—O(5)	3,07 (1)	Cs—O(5)	3,30 (1)
Cs—O(1)	3,08 (1)	Cs—O(2)	3,395 (8)
Cs—O(1)	3,231 (8)	Cs—O(6)	3,429 (8)
Cs—O(5)	3,278 (9)	Cs—O(3)	3,432 (9)

Nb—O moyenne de 1,93 Å. Les atomes de césium ont huit oxygènes voisins à des distances classiques de 3,07 à 3,43 Å. La plus courte distance O—O est de 2,50 Å. Elle sépare les deux atomes O(3) qui se déduisent par le centre de symétrie.

En conclusion, comme nous l'avions prévu (Gasperin, 1987), CsNbUO₆ qui contient autant d'atomes alcalins que de niobium et d'uranium appartient, dans les niobouranates, au type structural en feuillets. Bien que les polyèdres d'uranium et de niobium y soient identiques, sa maille est différente de celle de ses homologues KNbUO₆ et RbNbUO₆ en raison d'un réarrangement plus compact des polyèdres à l'intérieur des feuillets. Cette différence est sans doute la conséquence de la forte augmentation du rayon ionique de Cs⁺ par rapport à ceux de K⁺ ou de Rb⁺.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1963). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- GASPERIN, M. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 136–138.
- GASPERIN, M. (1987). *J. Solid State Chem.* Sous presse.
- 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.