

- GRIMES, N. W., KAY, H. F. & WEBB, M. W. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 823–829.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- LARSON, A. C. (1970). *Crystallographic Computing*, edited by F. R. AHMED, pp. 209–213. Copenhagen: Munksgaard.
- MASLEN, E. N., RIDOUT, S. C. & WATSON, K. J. (1988). *Acta Cryst.* **B44**, 96–101.
- MASLEN, E. N., RIDOUT, S. C., WATSON, K. J. & MOORE, F. H. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 409–412.
- MELKONIAN, E. (1949). *Phys. Rev.* **76**, 1750–1759.
- MONTGOMERY, H. & LINGAFELTER, E. C. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1478–1479.
- STEWART, J. M., MACHIN, P. A., DICKINSON, C. W., AMMON, H. L., HECK, H. & FLACK, H. (1976). The XRAY76 system. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland, USA.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- TREUSHNIKOV, E. N., KUSKOV, V. I., SOBOLEVA, L. V. & BELOV, N. V. (1978). *Kristallografiya*, **23**, 30–41.

*Acta Cryst.* (1988). **C44**, 415–416

## Synthèse et Structure du Borouranate de Sodium, NaBUO<sub>5</sub>

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 22 septembre 1987, accepté le 3 décembre 1987)

**Abstract.**  $M_r = 351.89$ , orthorhombic,  $Pcam$ ,  $a = 10.712$  (3),  $b = 5.780$  (1),  $c = 6.862$  (2) Å,  $V = 424.86$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 5.5$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu = 36$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 592$ ,  $T = 290$  K,  $R = 0.075$ ,  $wR = 0.090$  for 1478 reflexions with  $I \geq 3\sigma(I)$ . U<sup>6+</sup> is located inside a pentagonal bipyramid and forms a nearly collinear uranyl group normal to the plane of five secondary bonds. BO<sub>3</sub> triangles join these polyhedral chains through an edge and a corner. Na<sup>+</sup> ions ensure the crystal cohesion in the third direction. U–O distances vary between 1.804 and 2.407 Å, B–O between 1.347 and 1.387 Å and Na–O between 2.365 and 2.888 Å.

**Introduction.** Hoekstra (1967) signalait la synthèse, en poudre, de plusieurs borouranates alcalins: LiBUO<sub>5</sub>, NaBUO<sub>5</sub> et KBUO<sub>5</sub>, et en décrivait les spectres d'absorption infra-rouge, tous très voisins.

L'obtention de monocristaux de NaBUO<sub>5</sub> nous a permis d'en établir la structure.

**Partie expérimentale.** Chauffage à l'air à 1373 K pendant 15 h de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec 1U + 2Na + 11B. Après lavage à l'eau bouillante, produit homogène composé d'aiguilles plates jaune clair.

Symétrie orthorhombique  $Pcam$  ou  $Pca2_1$  mise en évidence sur films. Plaquette en biseau limitée par les faces (001), (001), (301), (100), (100), (041) et (010). Longueur: 360 µm, épaisseur moyenne 60 µm. Diffractomètre Philips PW 1100, monochromateur en graphite, méthode d'intégration  $\omega/2\theta$  avec 0,02° s<sup>-1</sup>. Paramètres affinés par moindres carrés à partir de 25 réflexions entre 10 et 15°  $\theta$ . 1896 réflexions indépen-

dantes non nulles avec  $5 \leq \theta \leq 45^\circ$  et  $0 \leq h \leq 21$ ,  $0 \leq k \leq 11$ ,  $0 \leq l \leq 13$ . Trois réflexions de référence (413, 600, 413) mesurées toutes les heures avec une variation moyenne d'intensité de 0,002. Correction de l'absorption par la méthode analytique de Meulenaer & Tompa (1965). Transmission comprise entre 0,025 et 0,125.

En  $Pcam$ , les sections de Patterson tridimensionnelles donnent le site de l'uranium. Les séries différence de Fourier donnent les autres atomes. Affinements par moindres carrés [*AFINE*, modification du programme Busing, Martin & Levy (1963)] des coordonnées atomiques et des facteurs de température isotropes, puis anisotropes pour les cations. Le passage dans le groupe non centré  $Pca2_1$  n'améliore pas les résultats.

Fonction minimisée:  $\sum w(\Delta F^2)$  avec  $w = 1/\sigma^2$ .  $R = 0,075$ ,  $wR = 0,090$  pour les 1478 réflexions telles que  $I \geq 3\sigma(I)$ .\* Cette valeur élevée de  $R$  est liée à une imprécision dans la correction d'absorption due à la forme et aux faibles dimensions du cristal. Au dernier cycle,  $S = 5,25$ ;  $\Delta/\sigma_{\text{max}} = 0,15$  ( $\beta_{11}$  de U);  $\Delta\rho_{\text{max}} = 5$  e Å<sup>-3</sup> localisé au voisinage du site de l'uranium. Facteurs de diffusion extraits de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974), dispersion anormale prise en compte pour U. Paramètre d'extinction:  $0,290 \times 10^{-6}$ . Ordinateur utilisé: MATRA 570/CX.

\* 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 44568: 12 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.

**Discussion.** Les paramètres atomiques et les facteurs de température isotropes ou équivalents sont reportés dans le Tableau 1. Les distances et les angles des polyèdres entourant les cations figurent dans le Tableau 2. La Fig. 1 représente la projection de la structure dans le plan ( $h0l$ ).

L'atome d'uranium se trouve au centre d'une bipyramide pentagonale dont les cinq atomes de base

Tableau 1. Positions atomiques ( $\times 10^4$ ) et paramètres d'agitation thermique isotropes ou équivalents ( $\text{Å}^2$ )

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

	$x$	$y$	$z$	$B_{eq}$
U	674 (1)	979 (1)	2500	0,9 (1)
Na	2500	5999 (14)	0	3,8 (5)
B	8519 (15)	7967 (33)	2500	1,3 (5)
O(1)	4123 (7)	1288 (16)	4173 (13)	1,5 (3)
O(2)	6682 (11)	1528 (22)	2500	1,9 (4)
O(3)	2426 (9)	3185 (19)	2500	1,1 (3)
O(4)	4649 (12)	6544 (22)	2500	1,7 (4)

Tableau 2. Distances ( $\text{Å}$ ) et angles ( $^\circ$ ) dans les polyèdres

U—C(4)	1,804 (13)	U—O(1)	2,300 (9)
U—C(2)	1,807 (12)	U—O(1)	2,407 (8)
U—C(3)	2,269 (10)	U—O(1)	2,407 (8)
U—C(1)	2,300 (9)		
O(4)—U—O(2)	179,204 (636)	O(3)—U—O(1)	83,013 (526)
O(4)—U—O(3)	93,296 (484)	O(3)—U—O(1)	83,013 (525)
O(4)—U—O(1)	89,772 (687)	O(3)—U—O(1)	151,244 (523)
O(4)—U—O(1)	89,772 (685)	O(3)—U—O(1)	151,244 (523)
O(4)—U—O(1)	90,688 (515)	O(1)—U—O(1)	165,968 (407)
O(4)—U—O(1)	90,688 (515)	O(1)—U—O(1)	125,505 (240)
O(2)—U—O(3)	87,500 (472)	O(1)—U—O(1)	68,525 (334)
O(2)—U—O(1)	90,325 (565)	O(1)—U—O(1)	68,525 (334)
O(2)—U—O(1)	90,325 (567)	O(1)—U—O(1)	125,505 (240)
O(2)—U—O(1)	88,612 (471)	O(1)—U—O(1)	56,980 (420)
O(2)—U—O(1)	88,612 (472)		
Na—O(3)	2,365 (23)	Na—O(2)	2,399 (22)
Na—O(3)	2,365 (23)	Na—O(4)	2,888 (24)
Na—O(2)	2,399 (22)	Na—O(4)	2,888 (24)
O(3)—Na—O(3)	93,123 (479)	O(3)—Na—O(4)	70,783 (637)
O(3)—Na—O(2)	160,175 (795)	O(2)—Na—O(2)	106,840 (601)
O(3)—Na—O(2)	83,038 (819)	O(2)—Na—O(4)	93,939 (643)
O(3)—Na—O(4)	70,783 (636)	O(2)—Na—O(4)	78,542 (684)
O(3)—Na—O(4)	118,626 (650)	O(2)—Na—O(4)	78,542 (684)
O(3)—Na—O(2)	83,038 (817)	O(2)—Na—O(4)	93,939 (642)
O(3)—Na—O(2)	160,175 (792)	O(4)—Na—O(4)	167,480 (599)
O(3)—Na—O(4)	118,626 (648)		
B—O(3)	1,347 (20)	B—O(1)	1,387 (23)
B—O(1)	1,387 (23)		
O(3)—B—O(1)	124,024 (1802)	O(1)—B—O(1)	111,762 (1357)
O(3)—B—O(1)	124,024 (1804)		
O(1)—O(1)	2,296 (18)	O(1)—O(2)	2,933 (18)
O(1)—O(3)	2,414 (15)	O(1)—O(2)	2,975 (15)
O(1)—O(1)	2,652 (17)	O(2)—O(3)	2,838 (16)
O(1)—O(4)	2,918 (20)	O(3)—O(4)	2,979 (16)
U—B	2,892 (17)	U—U	3,891 (0)
U—B	3,108 (16)	U—Na	3,897 (13)
U—B	3,590 (22)	U—Ka	3,897 (13)
U—B	3,590 (22)	Na—B	3,064 (24)
U—Na	3,880 (13)	Na—B	3,064 (24)
U—Na	3,880 (13)	Na—Na	3,431 (0)
U—U	3,891 (0)	Na—Na	3,431 (0)

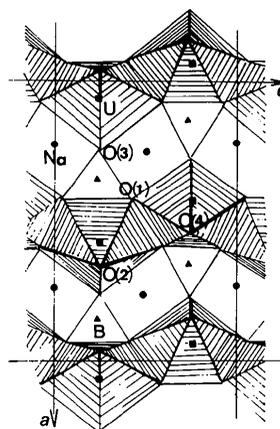


Fig. 1. Projection de la structure de  $\text{NaBUO}_5$  sur le plan ( $h0l$ ).

sont dans un plan perpendiculaire à une liaison uranyle O(2)—U—O(4) pratiquement rectiligne (Tableau 2). Ces polyèdres sont joints par l'arête O(1)—O(1) et forment des chaînes parallèles à la direction [001].

L'atome de bore est au centre d'un triangle plan qui relie dans la direction [100] les chaînes ondulantes des bipyramides pentagonales. Les distances B—O et O—O sont usuelles. En dehors des triangles  $\text{BO}_3$ , la distance O—O la plus courte est de 2,652 Å.

Cet ensemble de polyèdres  $\text{UBO}_5$  est relié dans la direction [010] par les atomes de sodium qui se placent entre six atomes d'oxygène à des distances variant de 2,37 à 2,89 Å et assurent la cohésion du cristal.

Ces résultats confirment l'observation des spectres infra-rouges (Hoekstra, 1967) qui montrent que le bore est au centre de groupes triangulaires  $\text{BO}_3$ , et que la liaison uranyle n'est pas tout à fait linéaire [on a en effet O(4)—U—O(2) = 179,2°].

Enfin, contrairement aux uranates de sodium, le mode d'extraction de ce composé — l'eau bouillante — montre qu'il n'est pas sujet à une hydratation. Il a d'ailleurs été décrit comme tout à fait insoluble dans l'eau à 298 K et ne s'hydrolysant pas, même après cinq jours d'immersion. Cette remarque peut présenter un intérêt si la structure décrite ci-dessus permet un jour d'identifier  $\text{NaBUO}_5$  dans les produits de recristallisation des verres incluant les déchets radioactifs.

#### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1963). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, E.-U.
- HOEKSTRA, H. R. (1967). *Lanthanides/Actinides Chemistry. Advances in Chemistry*, Tome 71, édité par R. F. GOULD, pp. 320–330. Washington, DC: American Chemical Society.
- 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.