

Synthèse et Structure du Tétraborouranate de Nickel, $\text{Ni}_7\text{B}_4\text{UO}_{16}$

PAR MADELEINE GASPERIN

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

(Reçu le 6 octobre 1988, accepté le 3 janvier 1989)

Abstract. $M_r = 948.25$, orthorhombic, $Pmnn$, $a = 5.861$ (2), $b = 20.200$ (6), $c = 4.501$ Å, $V = 532.9$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 5.91$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 59.7$ mm⁻¹, $F(000) = 896$, $T = 290$ K; 430 contributing reflexions, $R = 0.054$, $wR = 0.076$. U^{6+} and Ni^{2+} are located in sheets perpendicular to $[00z]$. They are surrounded by octahedra with, for U^{6+} , a linear uranyl bond $\text{O}(5)\text{—U—O}(5) = 1.94$ Å. B atoms are in triangular BO_3 or in tetrahedral BO_4 groups and stabilize the cohesion in the three directions. The NiO_6 octahedra are joined by edges in a compact packing which encloses the other cations.

Introduction. Ce travail fait partie de l'étude de la famille des borouranates dont trois types structuraux: $\text{CaB}_2\text{U}_2\text{O}_{10}$, MgB_2UO_7 et NaBUO_5 ont fait l'objet de publications récentes (Gasperin, 1987, 1988).

Le composé décrit ci-dessous associe pour la première fois les ions U^{6+} , Ni^{2+} et B^{3+} .

Partie expérimentale. Chauffage à l'air à 1373 K pendant 15 h de U_3O_8 , NiO , B_2O_3 avec $1\text{U}+5\text{Ni}+20\text{B}$. Après lavage à l'eau bouillante, cristaux transparents verts ($\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$) et lamellaires noirs inconnus.

Symétrie orthorhombique $Pmnn$ ou $P2nn$ mise en évidence sur films. Plaquettes aplaties selon $[100]$. Dimension maximale 180 μm ; dimension minimale 10 μm qui incite à utiliser le rayonnement $\text{Cu } K\alpha$. Diffractomètre Philips PW1100, monochromateur en graphite, méthode d'intégration $\omega/2\theta$ avec $0,015^\circ\text{s}^{-1}$. Paramètres affinés par moindres carrés à partir de 25 réflexions entre 10 et 15° . 564 réflexions indépendantes non nulles avec $5 \leq \theta \leq 45^\circ$, $0 \leq h \leq 7$, $0 \leq k \leq 24$, $0 \leq l \leq 5$. Trois réflexions de référence: 242, 040, 242 mesurées toutes les heures avec une variation moyenne d'intensité de 0,0034. Correction de l'absorption par la méthode analytique de de Meulenaer & Tompa (1965). Transmission comprise entre 0,045 et 0,304.

Les sections de Patterson tridimensionnelles donnent le site de l'uranium et des atomes de nickel. Les séries-différence de Fourier donnent le site des atomes d'oxygène et de bore. Affinements par moindres carrés [AFINE, modification du programme Busing, Martin & Levy (1963)] des coordonnées atomiques et des facteurs de température isotropes, puis anisotropes. Le

Tableau 1. Positions atomiques ($\times 10^4$) et paramètres d'agitation thermique équivalents (Å²)

	$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$			
	x	y	z	B_{eq}
U	0	0	0	0,2 (1)
Ni(1)	0	5000	0	2,1 (3)
Ni(2)	0	2628 (3)	4996 (8)	1,9 (2)
Ni(3)	2488 (7)	1289 (2)	4980 (6)	2,1 (2)
B(1)	0	5874 (18)	5528 (66)	1,3 (13)
B(2)	0	1921 (17)	510 (60)	0,7 (12)
O(1)	1981 (21)	2050 (5)	2041 (27)	0,9 (5)
O(2)	0	1765 (8)	7455 (45)	1,1 (8)
O(3)	0	3466 (8)	2746 (37)	1,0 (8)
O(4)	2911 (20)	510 (5)	7846 (25)	0,9 (5)
O(5)	0	704 (7)	2856 (35)	0,5 (7)
O(6)	0	5859 (8)	2499 (41)	1,3 (9)

passage dans le groupe non centré $P2nn$ n'améliore pas les résultats. Fonction minimisée: $\sum w(\Delta F^2)$ avec $w = 1/\sigma^2$, $R = 0,054$, $wR = 0,076$ pour les 430 réflexions telles que $I \geq 3\sigma(I)$.* Au dernier cycle, $S = 8,6$; $\Delta/\sigma_{\text{max}} = 0,016$; $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,95 \text{ e}\text{Å}^{-3}$ 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 U. Paramètre d'extinction: $0,718 \times 10^{-5}$. Ordinateur utilisé: Matra 570/CX.

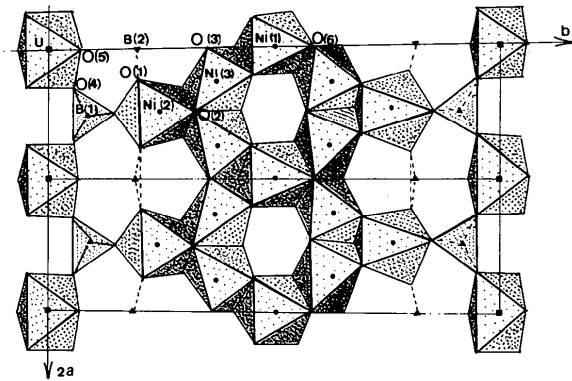
Discussion. Les paramètres atomiques et les facteurs de température isotropes équivalents sont reportés dans le Tableau 1. Les distances et les angles des polyèdres entourant les cations figurent dans le Tableau 2.

La structure est constituée par un empilement très compact d'octaèdres NiO_6 liés par une arête et partageant trois par trois un sommet $[\text{O}(2)$ ou $\text{O}(6)]$. La Fig. 1 représente l'enchaînement de ceux qui entourent les cations situés au niveau $z = 0$. Les polyèdres entourant les cations du niveau $z = \frac{1}{2}$ s'en déduisent par le jeu des miroirs n et s'intercalent dans les cavités visibles sur la figure. Les autres cations: U, B(1) et B(2) se placent entre les polyèdres du nickel.

* 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 51725: 6 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 2. Distances (Å) et angles (°) dans les polyèdres

U—O(5)	1,939 (21)	O(5)—U—O(4)	87,5 (5)
U—O(5)	1,939 (21)	O(5)—U—O(4)	92,5 (5)
U—O(4)	2,225 (16)	O(5)—U—O(4)	87,5 (5)
U—O(4)	2,225 (16)	O(5)—U—O(4)	87,5 (5)
U—O(4)	2,225 (16)	O(5)—U—O(4)	92,5 (5)
U—O(4)	2,225 (16)	O(4)—U—O(4)	78,9 (8)
O(5)—U—O(5)	180,000 (1)	O(4)—U—O(4)	180,000 (1)
O(5)—U—O(4)	87,5 (5)	O(4)—U—O(4)	101,1 (8)
O(5)—U—O(4)	92,5 (5)	O(4)—U—O(4)	101,1 (8)
O(5)—U—O(4)	92,5 (5)	O(4)—U—O(4)	180,000 (1)
O(5)—U—O(4)	92,5 (5)	O(4)—U—O(4)	78,9 (8)
Ni(1)—O(4)	2,042 (15)	O(4)—Ni(1)—O(6)	94,2 (7)
Ni(1)—O(4)	2,042 (15)	O(4)—Ni(1)—O(4)	72,9 (9)
Ni(1)—O(4)	2,042 (15)	O(4)—Ni(1)—O(4)	180,0 (6)
Ni(1)—O(4)	2,042 (15)	O(4)—Ni(1)—O(6)	94,2 (7)
Ni(1)—O(6)	2,069 (23)	O(4)—Ni(1)—O(6)	85,8 (7)
Ni(1)—O(6)	2,069 (23)	O(4)—Ni(1)—O(4)	107,1 (9)
O(4)—Ni(1)—O(4)	107,1 (9)	O(4)—Ni(1)—O(6)	94,2 (7)
O(4)—Ni(1)—O(4)	180,0 (56)	O(4)—Ni(1)—O(6)	85,8 (7)
O(4)—Ni(1)—O(4)	72,9 (9)	O(4)—Ni(1)—O(6)	85,8 (7)
O(4)—Ni(1)—O(6)	85,8 (7)	O(4)—Ni(1)—O(6)	94,2 (7)
O(4)—Ni(1)—O(6)	85,8 (7)	O(4)—Ni(1)—O(6)	180,0 (56)
Ni(2)—O(3)	1,971 (23)	O(3)—Ni(2)—O(1)	98,7 (7)
Ni(2)—O(2)	2,100 (24)	O(2)—Ni(2)—O(1)	91,1 (6)
Ni(2)—O(1)	2,106 (16)	O(2)—Ni(2)—O(1)	91,1 (6)
Ni(2)—O(1)	2,106 (16)	O(2)—Ni(2)—O(1)	82,6 (7)
Ni(2)—O(1)	2,114 (16)	O(2)—Ni(2)—O(1)	82,6 (7)
Ni(2)—O(1)	2,114 (16)	O(1)—Ni(2)—O(1)	114,0 (9)
O(3)—Ni(2)—O(2)	178,4 (11)	O(1)—Ni(2)—O(1)	155,9 (7)
O(3)—Ni(2)—O(1)	88,1 (6)	O(1)—Ni(2)—O(1)	89,4 (4)
O(3)—Ni(2)—O(1)	88,1 (6)	O(1)—Ni(2)—O(1)	89,4 (4)
O(3)—Ni(2)—O(1)	98,7 (7)	O(1)—Ni(2)—O(1)	155,9 (7)
O(3)—Ni(2)—O(1)	98,7 (7)	O(1)—Ni(2)—O(1)	66,8 (9)
Ni(3)—O(3)	1,979 (16)	O(3)—Ni(3)—O(5)	159,2 (9)
Ni(3)—O(1)	2,029 (15)	O(1)—Ni(3)—O(4)	178,2 (7)
Ni(3)—O(4)	2,054 (14)	O(1)—Ni(3)—O(6)	94,0 (8)
Ni(3)—O(6)	2,058 (17)	O(1)—Ni(3)—O(2)	85,1 (8)
Ni(3)—O(2)	2,085 (19)	O(1)—Ni(3)—O(5)	92,2 (7)
Ni(3)—O(5)	2,094 (15)	O(4)—Ni(3)—O(6)	85,8 (8)
O(3)—Ni(3)—O(1)	108,4 (8)	O(4)—Ni(3)—O(2)	95,1 (8)
O(3)—Ni(3)—O(4)	73,3 (8)	O(4)—Ni(3)—O(5)	86,1 (7)
O(3)—Ni(3)—O(6)	85,3 (7)	O(6)—Ni(3)—O(2)	178,4 (7)
O(3)—Ni(3)—O(2)	93,6 (7)	O(6)—Ni(3)—O(5)	90,7 (6)
O(3)—Ni(3)—O(2)	93,6 (7)	O(2)—Ni(3)—O(5)	90,7 (6)
B(1)—O(6)	1,421 (43)	O(6)—B(1)—O(3)	120,6 (28)
B(1)—O(3)	1,515 (43)	O(6)—B(1)—O(4)	113,6 (18)
B(1)—O(4)	1,569 (28)	O(6)—B(1)—O(4)	113,6 (18)
B(1)—O(4)	1,569 (28)	O(3)—B(1)—O(4)	102,7 (17)
B(2)—O(1)	1,380 (24)	O(3)—B(1)—O(4)	102,7 (17)
B(2)—O(1)	1,380 (24)	O(4)—B(1)—O(4)	101,3 (23)
B(2)—O(2)	1,386 (43)	O(1)—B(2)—O(1)	115,1 (27)
O(1)—O(1)	2,328 (32)	O(1)—B(2)—O(2)	122,2 (14)
O(1)—O(2)	2,421 (28)	O(1)—B(2)—O(2)	122,2 (14)
O(3)—O(4)	2,409 (24)	O(3)—O(6)	2,550 (34)
U—B(1)	3,442 (19)	O(4)—O(4)	2,426 (33)
U—Ni(1)	3,695 (1)	O(4)—O(6)	2,502 (27)
U—Ni(3)	3,735 (4)	Ni(2)—B(2)	2,469 (35)
U—Ni(3)	3,746 (4)	Ni(2)—B(2)	2,883 (35)
U—B(2)	3,876 (37)	Ni(2)—B(1)	3,028 (38)
Ni(1)—B(1)	2,628 (36)	Ni(2)—Ni(3)	3,072 (5)
Ni(1)—Ni(3)	2,994 (3)	Ni(2)—B(2)	3,082 (12)
		Ni(2)—Ni(3)	3,460 (7)

Fig. 1. Projection de la structure de $Ni_7B_4UO_{16}$ sur le plan $(hk0)$. Entourage des cations situés en $z = 0$.

sommets O(5) forment une liaison uranyle de 1,94 Å (Tableau 2).

Les deux atomes de bore indépendants sont au voisinage de la cote $z = 0$. Ils ont deux entoursages différents: B(1) est au centre d'un tétraèdre et renforce la cohésion de la structure dans les directions *a* et *b*. Il se projette sur l'atome O(6). B(2) se projette sur l'atome O(2). Il est au centre d'un triangle O(1)—O(1)—O(2) dont le plan est pratiquement perpendiculaire à celui de la figure. Il participe à la cohésion dans le direction *c*.

Toutes les distances sont conformes aux normes habituelles.

L'existence de la liaison uranyle est prouvée par l'examen de la balance des charges: si l'on considère les liaisons U—O ioniques, on trouve pour l'atome O(5) — qui n'est lié qu'à trois cations alors que tous les autres anions le sont à quatre — un déficit de charge important. Quant aux atomes O(4), qui constituent les quatre liaisons secondaires U—O, ils sont dans ce cas affectés d'une charge très supérieure à 2. Si on utilise au contraire pour O(4) et O(5) les forces de liaison préconisées par Zachariasen & Plettinger (1959) dans le cas de la liaison uranyle, on retrouve pour chacun une charge très proche de 2.

En conclusion, $Ni_7B_4UO_{16}$ constitue une structure originale qui n'a de commun avec les trois familles de borouranates déjà décrites que la présence de la liaison uranyle. L'assemblage d'octaèdres liés par une arête y rendent les cations très proches les uns des autres: on a $Ni(2)—B(2) = 2,47$ Å et $Ni(1)—B(1) = 2,63$ Å. Si l'on définit la compacité d'une structure comme inversement proportionnelle au volume moyen dont dispose un atome d'oxygène, on trouve d'ailleurs 16,65 Å³ pour $Ni_7B_4UO_{16}$ alors que pour $CaB_2U_2O_7$, MgB_2UO_7 et $NaBUO_5$ on a respectivement 22,07, 20,14 et 32,24 Å³.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1963). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, E.-U.
 GASPERIN, M. (1987). *Acta Cryst.* C43, 1247–1250, 2264–2266.

Les atomes d'uranium se logent entre six atomes d'oxygène: 4O(4) et 2O(5) déjà liés à Ni(1) et Ni(3). Ces anions constituent un octaèdre dont les deux

GASPERIN, M. (1988). *Acta Cryst.* C44, 415–416.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV.
 Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer
 Academic Publishers, Dordrecht.)

MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* 19,
 1014–1018.

ZACHARIASEN, N. H. & PLETINGER, H. A. (1959). *Acta Cryst.* 12,
 525–530.

Acta Cryst. (1989). C45, 983–989

New Different Forms of Ammonium Loaded and Partly Deammoniated Zeolite Rho Studied by Neutron Powder Diffraction

BY REINHARD X. FISCHER

*Institut für Mineralogie, Julius Maximilians Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg,
 Federal Republic of Germany*

WERNER H. BAUR

*Institut für Mineralogie und Kristallographie, Johann Wolfgang Goethe Universität, D-6000 Frankfurt/Main,
 Federal Republic of Germany*

ROBERT D. SHANNON AND JOHN B. PARISE

*Central Research and Development Department,† E. I. du Pont de Nemours & Company, Experimental Station,
 Wilmington, Delaware 19898, USA*

JOHN FABER

Materials Science Division, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois 60439, USA

AND E. PRINCE

*Institute for Materials Science and Engineering, National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland 20899,
 USA*

(Received 2 May 1988; accepted 3 January 1989)

Abstract. Zeolite ND₄-Rho, prepared by shallow-bed calcination of ammonium-exchanged Rho under flowing dry nitrogen at 873 K, subsequently reloaded with ammonium, deuterium exchanged and dehydrated: D_{2.5}(ND₄)_{7.4}Cs_{0.7}Al_{10.9}Si_{37.1}O₉₆, $M_r = 3073.45$, cubic, $I43m$, $a = 14.5265$ (7) Å, $V = 3065.37$ Å³, $Z = 1$, $D_x = 1.665$ g cm⁻³, $R_{wp} = 3.9\%$, Rietveld refinement based on time-of-flight neutron powder diffraction data collected at room temperature. Zeolite ND₄-Rho, prepared by deep-bed calcination of ammonium-exchanged Rho in air at 633 K, yielding a partly deammoniated sample, subsequently deuterium exchanged and dehydrated: D_x(ND₄)_{4.6}Cs_{0.55}Al_{10.1}Si_{37.9}O₉₆, $M_r = 3047.28$, cubic, $I43m$, $a = 14.4247$ (5) Å, $V = 3001.38$ Å³, $Z = 1$, $D_x = 1.685$ g cm⁻³, Rietveld refinement based on fixed-wavelength neutron powder diffraction data collected at room temperature, $\lambda = 1.5423$ (6) Å. Shallow-bed calcined zeolite Rho when

exposed to ND₃ and partly deammoniated deep-bed calcined zeolite Rho (both designated ND₄*-Rho) yield a form of ammonium Rho with much smaller cell constants compared to its precursor ammonium form. The N atoms of the ND₄⁺ groups are located close to position $\frac{1}{2}, 0, 0$, in the center of the double-eight ring, and are surrounded in approximately tetrahedral fashion by four O atoms of the double-eight ring. This location of the ammonium group distorts that ring more than has so far been observed in any other zeolite Rho except for Ag-Rho, and causes the cell constant to become very short. The results for ND₄*-Rho are clearly different from previous refinements obtained for NH₄-exchanged Na,Cs-Rho, where the ammonium group resides on the faces of the double-eight rings and contributes less to their distortion. The ellipticities of the eight-rings in the noncentrosymmetric structures of zeolite Rho can be estimated with good accuracy using a regression equation based on the relation between the ellipticity and the cell constants of zeolite Rho.

† Contribution No. 4427.