

Fig. 3. Sketches of Ba environments [clockwise from top: environments for atoms Ba(1), Ba(2), and Ba(3)].

geometry are noted from the angles O(6)—Cu(2)—O(6), 89.9 (2)°, and O(7)—Cu(2)—O(7), 107.2 (2)°. These angles are consistent with the chemical inequivalence of the atoms O(6) and O(7); atom O(6) binds to four nearest cations while atom O(7) binds to five cations.

The mean B—O bond length, 1.38 (1) Å, agrees with the expected value, 1.375 Å (Wells, 1975). Substantial reductions below the ideal trigonal angle, 120°, are observed for the interactions O(5)—B(1)—O(5), 111.0 (4)°, and O(3)—B(2)—O(3), 114.0 (4)°, that are involved in edge-sharing with the CuO₄ group.

The environments of the three crystallographically inequivalent Ba atoms are depicted in Fig. 3. Atom

Ba(1) binds to ten O atoms placed at the vertices of a distorted bicapped cube. Atoms Ba(2) and Ba(3) each coordinate to eight O atoms placed at the vertices of a distorted square antiprism and an irregular dodecahedron, respectively. The mean Ba—O distances are 2.90 (4), 2.79 (4), and 2.81 (5) Å for the interactions Ba(1)—O, Ba(2)—O, and Ba(3)—O, respectively. These values compare well to the values 2.90 Å for a ten-coordinate Ba atom and 2.80 Å for an eight-coordinate Ba atom calculated from crystal radii (Shannon & Prewitt, 1969).

The effective magnetic moment for the compound at 295 K is 1.74 (2) BM (1 BM = 9.274 × 10⁻²⁴ J T⁻¹). This is a typical value for a d⁹, Cu²⁺ compound with primarily spin-only contributions to the magnetic moment.

Funds for this work were provided by the Murdock Charitable Trust of Research Corporation.

References

- BEHM, H. (1982). *Acta Cryst.* B38, 2781–2784.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 Molecular Structure Corporation (1985). *TEXRAY*. MSC, 3200A Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, USA.
 MULAY, L. N. & BOUDREAUX, E. A. (1976). *Theory and Application of Molecular Diamagnetism*, pp. 306–307 New York: John Wiley.
 SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* B25, 925–946.
 SMITH, R. W. & KESZLER, D. A. (1989). *J. Solid State Chem.* 81, 305–313.
 WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* A39, 158–166.
 WELLS, A. F. (1975). *Structural Inorganic Chemistry*, 4th ed., p. 862. Oxford: Clarendon Press.
 ZACHARIASEN, W. H. (1968). *Acta Cryst.* A24, 214–216.

Acta Cryst. (1990). C46, 372–374

Synthèse et Structure du Borouranate de Lithium LiBUO₅

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 29 avril 1989, accepté le 3 juillet 1989)

Abstract. $M_r = 335.78$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 5.767$ (2), $b = 10.574$ (3), $c = 6.835$ (2) Å, $\beta = 105.04$ (3)°, $V = 402.52$ (3.62) Å³, $Z = 4$, $D_x = 5.45$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 121$ mm⁻¹, $F(000) = 560$, $T = 290$ K, $R = 0.062$, $wR = 0.073$ for

639 reflexions with $I \geq 3\sigma(I)$. The atomic arrangement is the same as for orthorhombic NaBUO₅ except for the environment of the alkali-metal ion: the Li⁺ ions are located in tetrahedra whereas the Na⁺ ions are surrounded by octahedra. This induces

a monoclinic deformation of the lattice and an extreme brittleness of the crystals.

Introduction. L'existence de LiBUO_5 a été signalée par Hoekstra (1967) en même temps que celle de NaBUO_5 et de KBuO_5 , les trois composés ayant des spectres d'absorption infra-rouge très voisins. Après l'étude structurale récente de NaBUO_4 (Gasperin, 1988), l'obtention de monocristaux de LiBUO_5 , de maille voisine mais de système différent, nous a incité à en établir la structure pour préciser la cause de cette déformation.

Partie expérimentale. Chauffage à l'air à 1353 K pendant 15 h de U_3O_8 , Li_2CO_3 , B_2O_3 avec 1U + 4Li + 11B. Après lavage à l'eau bouillante, aiguilles plates transparentes jaunes d'aspect lamellaire.

Symétrie monoclinique $P2_1/c$ mise en évidence sur films. Allongement [010] 280 μm , largeur [001] 100 μm , épaisseur [100] 10 μm qui oblige à utiliser le rayonnement $\text{Cu K}\alpha$ malgré une très forte absorption. Diffractomètre Philips PW 1100, monochromateur en graphite, méthode d'enregistrement par 'flying step scan' avec $0,015^\circ \text{s}^{-1}$. Paramètres affinés par moindres carrés à partir de 25 réflexions entre 10 et $15^\circ \theta$. 747 réflexions indépendantes non nulles avec $10 \leq \theta \leq 65^\circ$ et $-6 \leq h \leq 6$, $0 \leq k \leq 12$, $0 \leq l \leq 8$. Trois réflexions de référence: $12\bar{1}$, $10\bar{2}$, $\bar{1}21$ mesurées toutes les heures avec une variation moyenne d'intensité de 0,053. Correction de l'absorption par la méthode analytique de de Meulenaer & Tompa (1965). Transmission comprise entre 0,027 et 0,347.

Les sections de Patterson tridimensionnelles donnent le site de l'uranium. Les séries différence de Fourier révèlent peu à peu les autres atomes. Affinements par moindres carrés [AFINE, modification du programme ORFLS (Busing, Martin & Levy, 1962)] des coordonnées atomiques et des facteurs de température isotrope, puis anisotrope pur U et O. Fonction minimisée: $\sum w(\Delta F^2)$ avec $w = 1/\sigma^2$. $R = 0,065$, $wR = 0,073$ pour les 639 réflexions telles que $I \geq 3\sigma(I)$.*

Au dernier cycle, $S = 4,37$; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,002$ sur les paramètres et 0,03 sur les facteurs de température; $\Delta\rho_{\text{max}} = 4,3 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ situés autour de l'atome d'uranium. Facteurs de diffusion extraits de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974), dispersion anormale prise en compte pour U. Paramètre d'extinction: $0,156 \times 10^{-5}$. Ordinateur utilisée 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 52389: 7 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

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

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}/B_{\text{iso}}$
U	985 (1)	654 (1)	2710 (1)	0,7 (1)
O(1)	1519 (34)	847 (17)	9532 (27)	0,9 (7)
O(2)	8521 (31)	1734 (21)	2128 (27)	1,3 (8)
O(3)	1373 (35)	895 (18)	6114 (29)	0,9 (7)
O(4)	6651 (34)	506 (18)	6777 (32)	1,1 (8)
O(5)	3506 (31)	2427 (18)	3302 (30)	0,9 (7)
B	2167 (50)	1441 (31)	7976 (44)	0,6 (5)
Li	5583 (84)	2320 (51)	6242 (75)	1,2 (9)

Tableau 2. Distances (Å) inférieures à 3Å et angles ($^\circ$) dans les polyèdres

U—O(2)	1,79 (2)	O(2)—U—O(4)	176,6 (9)
U—O(4)	1,80 (2)	O(2)—U—O(1)	91,5 (8)
U—O(1)	2,28 (2)	O(2)—U—O(3)	91,0 (8)
U—O(3)	2,29 (2)	O(2)—U—O(5)	87,1 (8)
U—O(5)	2,34 (2)	O(2)—U—O(3)	91,4 (8)
U—O(3)	2,40 (2)	O(2)—U—O(1)	88,2 (7)
U—O(1)	2,41 (2)	O(4)—U—O(1)	87,9 (9)
		O(4)—U—O(3)	90,5 (8)
		O(4)—U—O(5)	96,1 (7)
		O(4)—U—O(3)	86,3 (8)
		O(4)—U—O(1)	88,5 (7)
		O(1)—U—O(3)	162,7 (7)
		O(1)—U—O(5)	82,1 (1)
		O(1)—U—O(3)	127,5 (6)
		O(1)—U—O(1)	70,1 (8)
		O(3)—U—O(5)	81,0 (7)
		O(3)—U—O(3)	69,5 (7)
		O(3)—U—O(1)	127,1 (7)
		O(5)—U—O(3)	150,4 (7)
		O(5)—U—O(1)	151,6 (7)
		O(3)—U—O(1)	57,6 (6)
B—O(3)	1,36 (3)	O(3)—B—O(1)	116 (3)
B—O(1)	1,37 (4)	O(3)—B—O(5)	123 (3)
B—O(5)	1,41 (4)	O(1)—B—O(5)	121 (2)
Li—O(2)	1,93 (5)	O(2)—Li—O(4)	104 (2)
Li—O(4)	2,02 (6)	O(2)—Li—O(5)	121 (3)
Li—O(5)	2,06 (5)	O(2)—Li—O(5)	109 (2)
Li—O(5)	2,09 (6)	O(4)—Li—O(5)	108 (2)
		O(4)—Li—O(5)	102 (3)
		O(5)—Li—O(5)	111 (2)
O(1)—O(3)	2,32 (3)	O(2)—O(5)	2,87 (3)
O(1)—O(5)	2,42 (3)	O(2)—O(3)	2,93 (3)
O(1)—O(1)	2,70 (4)	O(3)—O(5)	2,44 (3)
O(1)—O(4)	2,85 (4)	O(3)—O(3)	2,68 (4)
O(1)—O(2)	2,93 (3)	O(3)—O(4)	2,90 (3)
O(1)—O(2)	2,95 (3)	O(3)—O(4)	2,93 (3)
O(1)—O(4)	2,97 (3)	O(3)—O(4)	2,99 (3)
O(4)—O(4)	2,88 (3)		
U—Li	2,71 (6)		
B—U	2,83 (3)		
B—Li	2,88 (5)		

Discussion. Les paramètres atomiques et les facteurs de température isotropes ou équivalents sont reportés dans le Tableau 1. Les distances et les angles entourant les cations figurent dans le Tableau 2 avec toutes les distances interatomiques inférieures à 3Å . La Fig. 1 représente l'enchaînement des polyèdres projeté selon [100].

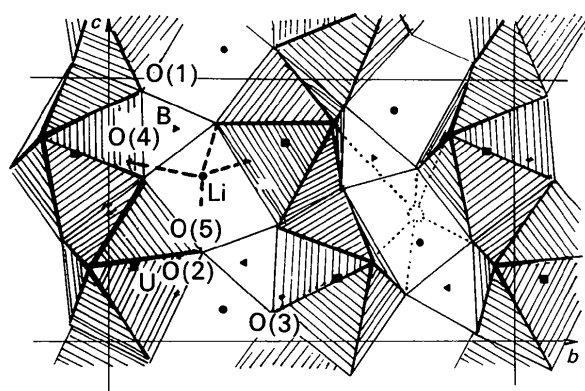


Fig. 1. Projection de l'enchaînement des polyèdres de LiBUO_5 selon [100].

Dans l'ensemble, la structure est tout à fait semblable à celle de NaBUO_5 : les ions U^{6+} sont entourés d'une bipyramide pentagonale qui forme une liaison uranyle $\text{O}(2)\text{—U—O}(4)$ et dont les bases sont liées par les arêtes $\text{O}(3)\text{—O}(3)$ et $\text{O}(1)\text{—O}(1)$ dans la direction c . Ces files de polyèdres sont reliées dans la direction b par les triangles BO_3 . Cet assemblage $(\text{BUO}_5)^-$, situé en moyenne dans le plan bc autour de $x = 0$, est fixé dans le plan perpendiculaire par l'alcalin au voisinage de $x = 0,5$. La différence entre les deux structures réside dans le fait que l'ion Li^+ , plus petit que Na^+ , se déplace légèrement du centre de l'octaèdre que ce dernier occupe dans NaBUO_5 pour se mettre au centre d'un tétraèdre $\text{O}(2)\text{—O}(4)\text{—O}(5)\text{—O}(5)$ avec une distance moyenne Li—O de 2,05 Å. Il en résulte qu'une fois sur deux, une liaison alcalin—oxygène de la liaison uranyle est rompue, ce qui favorise le glissement des feuillets les

uns sur les autres. On comprend donc pourquoi le remplacement du sodium par le lithium a tellement fragilisé le composé, rendant très difficile le choix d'un cristal apte à une mesure diffractométrique. L'emplacement schématisé d'un des atomes de sodium tel qu'il se trouve dans NaBUO_5 est indiqué en pointillés sur la Fig. 1, avec ses six liaisons.

L'abaissement de la coordinence de l'alcalin rend nécessaire une compensation de la balance des charges. Elle s'effectue à travers la déformation de la bipyramide pentagonale entourant l'uranium dont l'axe — la liaison uranyle $\text{O}(2)\text{—U—O}(4)$ — est moins rectiligne que dans NaBUO_5 (176° au lieu de 179°).

Signalons enfin que ce composé présente, à la simple lumière d'une lampe UV, une forte luminescence qui mérite d'être étudiée.

En conclusion, ce deux borouranates ne sont pas vraiment isotopes en raison des deux coordinences différentes prises par Na et Li. Ils sont néanmoins très proches, le moins symétrique, LiBUO_5 , cristallisant dans un sous-groupe ($P2_1/c$) du plus symétrique, NaBUO_5 ($Pbcm$ avec bc).

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- GASPERIN, M. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 415–416.
- 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 Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.

Acta Cryst. (1990). **C46**, 374–377

Structure of $\omega\text{-Ti}_3\text{Al}_{2.25}\text{Nb}_{0.75}$

BY CLARA BRINK SHOEMAKER AND DAVID P. SHOEMAKER

Department of Chemistry, Oregon State University, Corvallis, OR 97331, USA

AND LEONID A. BENDERSKY

Metallurgy Division, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, USA

(Received 1 May 1989; accepted 13 July 1989)

Abstract. ω phases form by cooling from high-temperature $A2$ or $B2$ phases as a result of displacement of some of the atoms in the direction of a body diagonal of the parent phase, accompanied by

ordering. The apparent cubic symmetry is caused by quadruple twinning of trigonal cells with their c axes in the directions of the body diagonals of the parent phase. The structure of one of the twin variants of an