

Structure de  $\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4)]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^*$ 

PAR BERNARD BACHET ET CLAUDE BRASSY

*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France*

ET ALAIN COUSSON

*Institut Curie, Section de Physique et Chimie, UA CNRS 448, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris CEDEX 05, France*

(Reçu le 17 décembre 1990, accepté le 2 avril 1991)

**Abstract.**  $\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4)]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_r = 914.26$ , monoclinic,  $C2/m$ ,  $a = 18.207(5)$ ,  $b = 7.062(3)$ ,  $c = 6.661(3)$  Å,  $\beta = 99.65(5)^\circ$ ,  $V = 844(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_x = 3.60$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.5418$  Å,  $\mu = 31.6$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 796$ ,  $T = 293$  K,  $R = 0.063$ ,  $wR = 0.068$  for 743 reflections. The structure contains uranyl arsenate layers alternating with layers of  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  cations. The coordination polyhedron of the U atom is a pentagonal bipyramid of O atoms. The five O atoms of the pentagon belong to four tetrahedral arsenate ions. The  $\text{Mg}^{2+}$  ion is surrounded by four water molecules probably in a tetrahedral environment.

**Introduction.** Le cristal utilisé pour les mesures a été recueilli dans la mine de cuivre de Talmessi près d'Anarak (Iran) par P. Bariand (Bariand, 1962). Ce minéral, très rare, se présente sous forme de groupements aciculaires dans des cavités de nickérite situées dans des zones assez radioactives. Les cristaux se présentent sous forme de petites plaquettes jaunes aplaties selon [001].

**Partie expérimentale.** Paramètres cristallins obtenus sur diffractomètre Philips PW1100 à partir de 25 réflexions,  $20 < \theta < 30^\circ$ . Mesure des intensités par 'flying stepscan' (logiciel Philips), angle de balayage  $1.50^\circ$   $\theta$ , vitesse de balayage  $0.03^\circ$   $\theta$ , nombre de pas de balayage 50, domaine exploré  $2\theta \leq 135^\circ$  ( $-21 \leq h \leq 21$ ,  $0 \leq k \leq 8$ ,  $0 \leq l \leq 7$ ). Réflexions de référence 800, 020, 800. Variations respectives d'intensité 0,7, 1,2, 0,9%. 849 réflexions mesurées, 838 réflexions indépendantes utilisées,  $R_{\text{int}} = 0.042$ . Correction de Lorentz-polarization. Structure résolue par la méthode de Patterson et affinée, programme *CRYSTALS* (Watkin, Carruthers & Betteridge, 1985), corrections d'absorption empiriques ( $T_{\text{max}} = 0.94$ ,  $T_{\text{min}} = 0.67$ ) (*DIFABS*, Walker & Stuart, 1983),  $R =$

0,063,  $wR = 0.068$  pour 743 réflexions telles que  $I > 3\sigma(I)$ ,  $w = 1.0$ ,  $\sin\theta/\lambda \leq 0,6$  Å<sup>-1</sup>,  $S = 2,1$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,2$ ,  $\Delta\rho = 2$  e Å<sup>-3</sup> au voisinage de l'atome d'uranium. Facteurs de diffusion extraits de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV, pp. 99–101). Figures à l'aide du programme *ORTEP* (Johnson, 1965), ordinateur utilisé Station VAX.

**Discussion.** Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1,† les principales distances interatomiques et angles dans le Tableau 2. La Fig. 1 est une représentation d'une part de l'environnement de l'atome d'uranium, d'autre part du magnésium. Cette structure est constituée par des couches d'arséniate d'uranyle  $[(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2]^{2-}$  perpendiculairement à  $[x00]$ , alternant avec des couches contenant les cations complexes  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . Dans les arsénates d'uranyle le polyèdre de coordination de l'atome d'uranium est une bipyramide pentagonale. L'oxocation uranyle est linéaire  $[\text{U}(1) - \text{O}(1) = 1,77(3)$ ,  $\text{U}(1) - \text{O}(2) = 1,78(3)$  Å,  $\text{O}(1) - \text{U}(1) - \text{O}(2) = 179.5(15)^\circ]$ . L'atome d'uranium est lié à cinq atomes d'oxygène [l'atome O(3) et quatre atomes O(5)] situés dans un plan perpendiculaire à l'uranyle [distances  $\text{U}(1) - \text{O}(3) 2,25(2)$ ,  $\text{U}(1) - \text{O}(5) 2,30(2)$  et  $2,44(2)$  Å]. Ces cinq atomes d'oxygène appartiennent à quatre arsénates. Dans ceux-ci l'atome d'arsenic est au centre d'un tétraèdre constitué par quatre atomes d'oxygène: O(3), O(4) et deux atomes O(5). La liaison  $\text{As}(1) - \text{O}(4)$  [1,61(3) Å] est nettement plus courte que les liaisons  $\text{As}(1) - \text{O}(3)$  [1,73(3) Å] et  $\text{As}(1) - \text{O}(5)$  [1,77(2) Å]. Une série différence laisse supposer que l'ion  $\text{Mg}^{2+}$  est entouré par deux

† Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 54119: 9 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.

\* Espèce en cours d'homologation.

Tableau 1. Paramètres de positions atomiques avec  $U_{eq}$ 

$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j.$$

Taux d'occupation du site	x	y	z	$U_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )
U(1)	0,24112 (8)	0,0000	0,1282 (2)	0,0218
As(1)	0,2081 (3)	0,5000	0,3242 (7)	0,0301
Mg(1)	0,0000	0,0000	0,5000	0,0334
O(1)	0,339 (2)	0,0000	0,206 (5)	0,0403
O(2)	0,142 (2)	0,0000	0,053 (5)	0,0464
O(3)	0,225 (2)	0,0000	0,457 (3)	0,0204
O(4)	0,121 (2)	0,5000	0,336 (5)	0,2080
O(5)	0,241 (1)	0,678 (3)	0,173 (3)	0,0336
O(6)	0,5	0,408 (3)	0,320 (8)	0,0419
O(7)	0,5	-0,020 (6)	0,77 (3)	0,1683

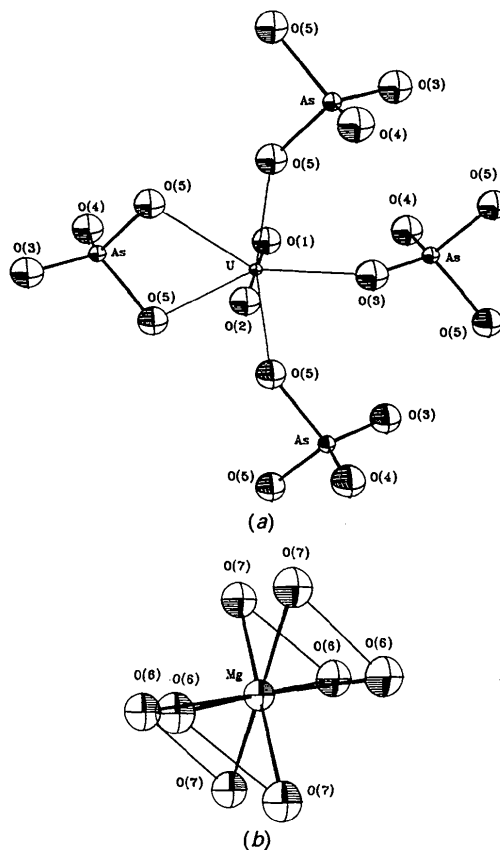
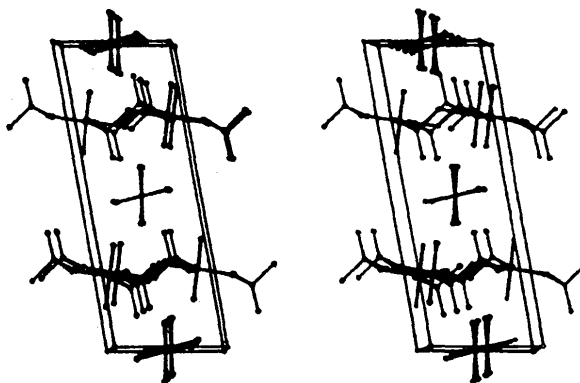
Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å) et angles (°)

U(1) O(1)	1,77 (3)	O(2) O(3)	2,86 (4)
U(1) O(2)	1,78 (3)	O(2) O(5)	2,92 (3)
U(1) O(3)	2,25 (2)	O(3) O(4)	2,91 (4)
U(1) O(5)	2,30 (2) × 2	O(3) O(5)	3,00 (3)
U(1) O(5)	2,44 (2) × 2	O(3) O(5)	2,74 (3)
As(1) O(3)	1,73 (3)	O(3) O(6)	2,87 (7)
As(1) O(4)	1,61 (3)	O(4) O(5)	2,88 (4)
As(1) O(5)	1,77 (2) × 2	O(4) O(6)	2,73 (5)
Mg(1) O(6)	2,09 (4) × 2	O(5) O(5)	2,60 (4)
Mg(1) O(7)	2,2 (1) × 2	O(5) O(5)	2,51 (4)
O(1) O(3)	2,87 (4)	O(6) O(6)	2,5 (1)
O(1) O(5)	2,88 (3)	O(6) O(7)	2,0 (1)
O(1) O(5)	2,97 (4)	O(6) O(7)	2,53 (8)
O(1) O(6)	2,97 (5)		
O(2) U(1) O(1)	179,5 (15)	O(5) As(1) O(4)	117,1 (10)
O(3) U(1) O(1)	90,1 (13)	O(5) As(1) O(5)	90,4 (13)
O(3) U(1) O(2)	89,4 (13)	O(6) Mg(1) O(6)	180
O(5) U(1) O(1)	89,3 (6)	O(6) Mg(1) O(6)	105,1 (36)
O(5) U(1) O(2)	90,6 (6)	O(6) Mg(1) O(6)	74,9 (36)
O(5) U(1) O(3)	82,4 (5)	O(7) Mg(1) O(6)	55,7 (38)
O(5) U(1) O(1)	88,3 (10)	O(7) Mg(1) O(6)	124,3 (38)
O(5) U(1) O(2)	92,2 (10)	O(7) Mg(1) O(6)	71,7 (28)
O(5) U(1) O(3)	149,0 (5)	O(7) Mg(1) O(6)	108,3 (28)
O(5) U(1) O(1)	88,3 (10)	O(7) Mg(1) O(7)	180
O(5) U(1) O(2)	92,2 (10)	O(7) Mg(1) O(7)	87,7 (82)
O(5) U(1) O(5)	66,6 (8)	O(7) Mg(1) O(7)	92,3 (82)
O(5) U(1) O(5)	128,5 (6)		
O(5) U(1) O(5)	62,0 (9)		
O(5) U(1) O(5)	164,8 (10)		
O(4) As(1) O(3)	121,1 (15)		
O(5) As(1) O(3)	103,1 (10)		

types de molécules d'eau dont les atomes d'oxygène sont O(6) et O(7), ce qui par suite des opérations de symétrie donne huit molécules d'eau. La distance O(6)—O(7) égale à 2,0 (1) Å est anormalement courte. Nous avons supposé qu'un site sur deux était occupé. Ceci est confirmé par l'affinement de la multiplicité des atomes O(6) et O(7) aboutissant pour chacun d'eux à une valeur voisine de 0,5 et par un calcul d'énergie de réseau (LATSUM, Pannetier, 1980), qui montre en particulier que les potentiels des sites des atomes d'oxygène sont homogènes et que ceux des molécules d'eau sont voisins de zéro. Cette répartition statistique des molécules d'eau conduit à

un environnement soit plan carré, soit plus vraisemblablement tétraédrique pour le magnésium. Une telle répartition expliquerait également les distances courtes (1,84 Å) entre deux molécules d'eau signalées par Makarov & Ivanov (1960) dans la métaautinite Ca[(UO<sub>2</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>].6H<sub>2</sub>O.

La Fig. 2 est une vue stéréoscopique de Mg[(UO<sub>2</sub>)(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>].4H<sub>2</sub>O.

Fig. 1. Environnement (a) de l'ion uranyle et (b) du magnésium dans Mg[(UO<sub>2</sub>)(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>].4H<sub>2</sub>O.Fig. 2. Vue stéréoscopique de Mg[(UO<sub>2</sub>)(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>].4H<sub>2</sub>O.

## Références

- BARIAND, P. (1962). Thèse d'Université, Faculté des Sciences de Paris, France.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- MAKAROV, E. S. & IVANOV, V. I. (1960). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **132**, 573–577.

- PANNETIER, J. (1980). *Bull. Minéral.* **103**, 367–375.
- SHELDRIK, G. M. (1986). *SHELXS86*. Programme pour la solution des structures cristallines. Univ. de Göttingen, Allemagne.
- WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **139**, 158–166.
- WATKIN, D. J., CARRUTHERS, J. R. & BETTERIDGE, P. W. (1985). *CRYSTALS*. Chemical Crystallography Laboratory, Univ. d'Oxford, Angleterre.

*Acta Cryst.* (1991). **C47**, 2015–2019

## Structure of the Nd U-Phase, $\text{Nd}_3\text{Al}_{3.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{12.5}\text{N}_{1.5}$ ; a Nitrogen-Containing Phase of the $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$ Structure Type

BY P.-O. KÄLL, J. GRINS AND M. NYGREN

*Department of Inorganic Chemistry, Arrhenius Laboratory, University of Stockholm, S-106 91 Stockholm, Sweden*

(Received 6 March 1991; accepted 26 April 1991)

**Abstract.**  $\text{Nd}_3\text{Al}_{3.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{12.5}\text{N}_{1.5}$ ,  $M_r = 818.4$ , trigonal, *P*321,  $a = 7.974$  (2),  $c = 4.875$  (1) Å,  $V = 268.5$  (2) Å<sup>3</sup>,  $D_x = 5.06$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 1$ ,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu = 149.9$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 371$ ,  $T = 293$  K,  $R = 0.034$  for 864 unique observed reflections. The Nd U-phase of aluminium neodymium silicon oxynitrides occurs in rare-earth sialon ceramics as a crystalline grain-boundary phase. Single crystals were obtained by heat treating mixtures of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  at 1550 K in a nitrogen atmosphere. The structure is of the  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$  structure type and exhibits layers of corner-sharing  $M(\text{O,N})_4$  ( $M = \text{Al, Si}$ ), tetrahedra interconnected by  $\text{Al}(\text{O,N})_6$  octahedra. The Nd atoms are located between the tetrahedral layers and are eight-coordinated by (O,N) atoms at distances 2.315 (5)–2.757 (4) Å. The observed  $M$ —(O,N) bond distances indicate a partially ordered distribution of Al and Si atoms in the structure.

**Introduction.** Materials based on a solid solution of aluminium and oxide ions, into both  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , represent an important group of structural ceramics, named sialons (Slasor, Liddell & Thompson, 1986). One advantage of sialon materials is that they can often be compacted to full density by pressureless sintering. The pressureless technique requires some kind of sintering aid, however, and various oxides such as  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{BeO}$  have been used for this purpose (Ekström, 1990). Since the sintering aid cannot be incorporated into the sialon phases, except to a very small extent in the  $\alpha$ -sialon phase, it will for the most part end up at the grain boundaries, either as a glass or as secondary crystal-

line phase(s). Frequently, such grain-boundary phases will deteriorate the high-temperature properties of the ceramic; its capacity to withstand high-temperature (>1270 K) oxidation might, for instance, be seriously affected. Therefore, it is of interest to find sintering additives with a minimal influence on the high-temperature performance. The search for, and the structural characterization of, intergranular phases formed in various sialon systems are thus of great interest in designing sialon ceramic materials with specific properties.

A crystalline intergranular phase, named U-phase, was first reported to occur in the Nd-, Ce- and Y-sialon systems (Spacie, Lidell & Thompson, 1988). The U-phase has since been found in other sialon systems, and its composition, as determined by energy dispersive X-ray (EDX) analyses, corresponds to  $\text{Ln}_3\text{Al}_{3+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_{12+x}\text{N}_{2-x}$ , with Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy and  $0 \leq x \leq 1$ . The structure of the Nd U-phase was recently determined from X-ray powder data using the Rietveld technique (Käll, Grins, Olsson, Lidell, Korgul & Thompson, 1990) and was found to be isotopic with  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$  (Kaminskii, Mill, Belokoneva & Khodzhabayyan, 1983). Since the structure determination was based on powder data, however, the light-atom positions obtained were of limited accuracy. In particular, one of the  $M$ —(O,N) ( $M = \text{Al, Si}$ ) bond distances came out unrealistically short and was therefore fixed at a credible value in the final refinements. Furthermore, it was not possible to deduce a plausible distribution of Al and Si atoms in the structure from the data. The present single-crystal study of the Nd U-phase structure has thus been made in order to determine