

Structure de $K_9BiU_6O_{24}$

PAR MADELEINE GASPERIN

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

JEAN REBIZANT, JEAN PHILIPPE DANCAUSSE ET DANIEL MEYER

Commission of the European Communities, JRC, Institute for Transuranium Elements, Postfach 2340,
D-7500 Karlsruhe, Allemagne

ET ALAIN COUSSON

Institut Curie, Section de Physique et Chimie, unité associée au CNRS 448, 11 rue Pierre et Marie Curie,
75231 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 17 décembre 1990, accepté le 24 avril 1991)

Abstract. $K_9BiU_6O_{24}$, $M_r = 2373.06$, cubic, $Pm\bar{3}m$, $a = 8.631(1) \text{ \AA}$, $V = 643.0(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $D_x = 6.128 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107 \text{ \AA}$, $\mu = 440.5 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 998$, $T = 290 \text{ K}$, $R = 0.047$, $wR = 0.052$ for 192 reflections with $I > 2\sigma(I)$. This new perovskite is closely related to $K_9U_6O_{22.5}$, with two different kinds of uranyl octahedra and regular octahedra of bismuth and potassium.

Introduction. L'étude cristallographique d'une nouvelle perovskite d'uranium, $K_9U_6O_{22.5}$, jointe à l'étude par spectroscopie Mössbauer (^{237}Np) de composés isotopes de neptunium (Saine, Gasperin, Jové & Cousson, 1987) avaient permis d'expliquer l'existence de composés de neptunium de structure proche de la perovskite contenant des cations neptunyles NpO_2^{2+} . L'examen de la répartition des lacunes dans cette perovskite permettait d'imaginer l'existence d'autres perovskites d'uranium non lacunaires, ceci nécessitant l'introduction d'un cation trivalent dans le réseau, facilitant le passage de $K_9U_6O_{22.5}$ à $K_9U_6M^{III}O_{24}$. Le système K—U—Bi—O a donc été exploré. Un autre aspect de l'intérêt de ces phases uranifères est lié au fait que leur haut degré de symétrie permet de les utiliser comme matrices de référence pour des études sous hautes pressions sur monocristaux de composés d'actinides.

Partie expérimentale. Chauffage à l'air à 1473 K pendant 15 h de U_3O_8 , Bi_2O_3 , K_2CO_3 , B_2O_3 utilisé comme fondant, proportions molaires 4/1/9/100. Après lavage à l'eau bouillante, produit homogène constitué de petits cristaux rouges transparents.

Cubique $Pm\bar{3}m$, dimensions du monocristal $0,05 \times 0,05 \times 0,4 \text{ mm}$. Diffractomètre Enraf-Nonius

CAD-4, monochromateur en graphite, radiation Mo $K\alpha$, balayage $\omega-2\theta$. Paramètres affinés par moindres carrés à partir de 25 réflexions entre $6,88$ et $19,79^\circ$. Limites pour l'enregistrement: $2 \leq \theta \leq 35^\circ$, $0 \leq h \leq 13$, $-13 \leq k \leq 13$, $0 \leq l \leq 13$. 1627 réflexions collectées, corrections d'absorption empiriques (facteurs de transmission compris entre 39,03 et 99,36%), moyenne des équivalentes ($R_{int} = 0,03$), 332 réflexions indépendantes, 192 réflexions utilisées pour l'affinement avec $I \geq 2\sigma(I)$. Trois réflexions de référence mesurées toutes les deux heures, variation moyenne d'intensité $< 0,1\%$. Les sections de Patterson tridimensionnelles donnent les positions des atomes d'uranium, de bismuth et de potassium. Les séries-différence de Fourier révèlent les atomes d'oxygène. Structure affinée à l'aide des programmes SDP (Frenz, 1981), fonction de minimisation $w(\Delta F)^2$, $w = 1/[\sigma(F_o)]^2$ avec $\sigma(F_o) = \sigma(F_o^2)/2F_o$ et $\sigma(F_o^2) = [\sigma^2(I) + (AI)^2]^{1/2}/Lp$ où $A = 0,06$. Au dernier cycle $R = 0,047$ et $wR = 0,052$, $S = 1,22$, $(\Delta/\sigma)_{max} = 0,01$. Sur la dernière série-différence $\Delta\rho_{max} = 5,78$ (à $0,9 \text{ \AA}$ de U) et $\Delta\rho_{min} = -3,74 \text{ e \AA}^{-3}$. Facteurs de diffusion et de dispersion anormale: *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV). Calculateur utilisé: MicroVAX II.

Discussion. Les paramètres atomiques et les facteurs de température sont reportés dans le Tableau 1,* les principales distances et angles dans le Tableau 2. La Fig. 1 (ORTEP, Johnson, 1965) représente une

* 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 54193: 4 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. Paramètres atomiques et coefficients d'agitation thermique B_{eq}

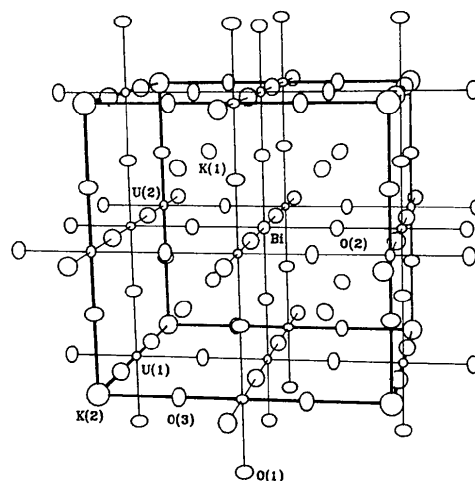
	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
U(1)	0,500	0,000	0,000	0,51 (2)
U(2)	0,000	0,500	0,500	0,41 (2)
Bi	0,500	0,500	0,500	0,89 (1)
K(1)	0,2478 (3)	0,2477	0,2477	1,49 (3)
O(1)	0,500	0,000	0,254 (1)	1,4 (3)
O(2)	0,500	0,232 (2)	0,500	1,3 (3)
O(3)	0,282 (2)	0,000	0,000	1,5 (2)
K(2)	0,000	0,000	0,000	2,7 (1)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles (°)

U(1)	O(3)	1,88 (2) × 2	K(1)	O(3)	3,039 (2) × 4
U(1)	O(1)	2,19 (1) × 4	K(2)	O(3)	2,44 (2) × 6
U(2)	O(2)	2,01 (2) × 2	O(1)	O(1)	3,097 (15)
U(2)	O(1)	2,13 (1) × 4	O(1)	O(1)	3,006 (15)
Bi	O(2)	2,31 (2) × 6	O(1)	O(2)	2,92 (1)
K(1)	O(1)	3,052 (2) × 4	O(1)	O(3)	2,88 (1)
K(1)	O(2)	3,082 (2) × 4			

O(1)	K(1)	O(1)	119,97 (7)	O(1)	K(1)	O(2)	89,53 (8)
O(1)	K(1)	O(1)	61,0 (3)	O(1)	K(1)	O(2)	120,9 (3)
O(1)	K(1)	O(1)	177,8 (4)	O(1)	K(1)	O(3)	56,5 (3)
O(1)	K(1)	O(1)	59,0 (3)	O(1)	K(1)	O(3)	125,6 (3)
O(1)	K(1)	O(2)	56,9 (3)	O(1)	K(1)	O(3)	90,42 (2)

maille. Cette structure est constituée d'un enchaînement d'octaédres réguliers de potassium et d'octaédres aplatis d'uranium d'une part, et d'une succession d'octaédres d'uranium d'autre part; ces deux chaînes sont liées par des octaédres réguliers de bismuth (Fig. 1). Les distances Bi—O [2,31 (2) Å] et K(1)—O [comprises entre 3,039 (2) et 3,082 (2) Å] sont conformes aux normes habituelles. Dans $K_9U_6O_{22.5}$, $Im\bar{3}m$, les atomes de potassium des octaédres sont distribués statistiquement à l'origine et au centre de la maille (Saine, Gasperin, Jové & Cousson, 1987), l'uranium occupe un seul site cristallographique et les lacunes d'oxygène sont réparties dans le plan équatorial de la liaison ura-

Fig. 1. Représentation d'une maille de $K_9BiU_6O_{24}$.

nyle. L'introduction de bismuth au centre conduit à $K_9BiU_6O_{24}$, $Pm\bar{3}m$, perovskite non lacunaire. On observe un classement des cations, le potassium en coordination octaédrique occupe le site à l'origine et le bismuth se place au centre de la maille. Du fait de la différence de charge et de taille entre ces cations il s'ensuit un réarrangement de l'environnement des atomes d'uranium qui conduit à deux liaisons uranyles sensiblement différentes selon que celui-ci est lié au potassium [U(1)—O(3) = 1,88 (2) Å] ou au bismuth [U(2)—O(2) = 2,01 (2) Å].

Références

- FRENZ, B. A. (1981). *Enraf-Nonius Structure Determination Package*. Version 18. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
 SAINE, M. C., GASPERIN, M., JOVÉ, J. & COUSSON, A. (1987). *J. Less-Common Met.* **132**, 141–148.

Acta Cryst. (1991). **C47**, 2279–2282

Refinement of the Structure of Tincalconite

BY DOUGLAS R. POWELL AND DONALD F. GAINES

Chemistry Department, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin 53706, USA

AND PAUL J. ZERELLA AND ROBERT A. SMITH

US Borax Research Corporation, Anaheim, California 92801-6794, USA

(Received 22 January 1991; accepted 22 May 1991)

Abstract. The structure of tincalconite, $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2.667H_2O$, $M_r = 285.9$, previously studied by Giacobozzo, Menchetti & Scordari [*Am. Mineral.*

(1973), **58**, 523–530], has been refined in the trigonal space group $R\bar{3}2$, $a = 11.097(2)$, $c = 21.114(4)$ Å, $V = 2251.7(7)$ Å³, $Z = 9$, $D_x = 1.894$ Mg m⁻³, $Cu K\alpha$