

## Nouvelles Structures à Tunnels de Section Pentagonale $K_3Nb_3B_2O_{12}$ et $K_3Ta_3B_2O_{12}$

PAR JACQUES CHOISNET, DANIEL GROULT ET BERNARD RAVEAU

Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide, Laboratoire associé au CNRS n° 251, Université de Caen, 14032 Caen Cédex, France

ET MADELEINE GASPERIN

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie associé au CNRS, Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France

(Reçu le 8 novembre 1976, accepté le 24 novembre 1976)

Two new boron ternary oxides,  $K_3M_3B_2O_{12}$  ( $M = Ta, Nb$ ), with a pentagonal tunnel structure have been synthesized. The crystal structure of  $K_3Nb_3B_2O_{12}$  has been determined from single-crystal X-ray diffraction data. The compound crystallizes in the trigonal space group  $P31m$  with unit-cell dimensions  $a = b = 4 \times 8.75$ ,  $c = 3.97$  Å, and 16 formula units per cell. The structure of these compounds is compared with that of silicon compounds  $Ba_3Nb_6Si_4O_{26}$  and  $K_6M_6Si_4O_{26}$ .

### Introduction

De nombreux oxydes ternaires caractérisés par une structure à tunnels de section pentagonale, pouvant accueillir des cations de grande taille sont actuellement connus. Le 'réseau hôte' de ces composés est le plus souvent constitué d'octaédres  $MO_6$  joints par les sommets, comme le montre l'importante famille des oxydes de type 'bronze oxygéné de tungstène quadratique'. En revanche, peu d'oxydes dans lesquels les éléments  $M$  du 'réseau hôte' ont un nombre de coordination inférieur à six ont été isolés, à notre connaissance. Les études récentes des composés  $Ba_3M_6Si_4O_{26}$  où  $M = Ta, Nb$  (Shannon & Katz, 1970*a,b*), puis des phases  $Sr_3Ta_6Si_4O_{26}$  et  $K_6M_6Si_4O_{26}$  avec  $M = Ta, Nb$  (Choisnet, Nguyen, Groult & Raveau, 1976), font apparaître une nouvelle famille de structures à tunnels de section pentagonale dans lesquelles la charpente fixe est constituée d'octaédres  $MO_6$  et de tétraédres  $SiO_4$  joints par les sommets. Les composés décrits ici ont une structure étroitement reliée à celle des composés du silicium cités précédemment et s'en distinguent par l'aptitude particulière du bore à prendre la coordinence triangulaire.

### Synthèses et description

#### Synthèse chimique

La synthèse des composés  $K_3Nb_3B_2O_{12}$  et  $K_3Ta_3B_2O_{12}$  a été effectuée en deux étapes. La première étape, correspondant à la préparation des pérovskites  $KMO_3$  ( $M = Ta, Nb$ ), a été réalisée par chauffage en creuset de platine à l'air, à des températures comprises entre 900 et 1000 °C, de mélanges de carbonate de potassium et d'oxyde  $M_2O_5$  dans les proportions

stoechiométriques. Dans un second temps, les oxydes  $KMO_3$  et  $B_2O_3$  intimement mélangés dans les proportions molaires 3:1 sont chauffés progressivement depuis 400 jusqu'à 900 °C. Les composés ainsi obtenus se présentent sous la forme d'une poudre blanche finement cristallisée, dont les diffractogrammes X mettent en évidence une isotypie avec les composés  $K_6M_6Si_4O_{26}$

Tableau 1. *Diffractogrammes indexés dans la sous-maille*

$K_3Nb_3B_2O_{12}$			$K_3Ta_3B_2O_{12}$		
<i>h k.l</i>	$d_0$	$d_c$	<i>h k.l</i>	$d_0$	$d_c$
1 0 0	7,559	7,580	1 0 0	7,583	7,599
1 1 0	4,374	4,376	1 1 0	4,386	4,387
0 0 1	3,964	3,966	0 0 1	3,895	3,897
2 0 0	3,787	3,790	2 0 0	3,797	3,800
1 0 1	3,512	3,514	1 0 1	3,467 <sub>0</sub>	3,467 <sub>6</sub>
1 1 1	2,938 <sub>8</sub>	2,938 <sub>8</sub>	1 1 1	2,912 <sub>8</sub>	2,913 <sub>6</sub>
2 1 0	2,865 <sub>6</sub>	2,865 <sub>1</sub>	2 1 0	2,873 <sub>0</sub>	2,872 <sub>3</sub>
2 0 1	2,739 <sub>7</sub>	2,740 <sub>1</sub>	2 0 1	2,719 <sub>7</sub>	2,720 <sub>3</sub>
3 0 0	2,526 <sub>6</sub>	2,526 <sub>8</sub>	3 0 0	2,533 <sub>4</sub>	2,533 <sub>1</sub>
2 1 1	2,321 <sub>7</sub>	2,322 <sub>4</sub>	2 1 1	2,312 <sub>4</sub>	2,312 <sub>1</sub>
2 2 0	2,187 <sub>6</sub>	2,188 <sub>2</sub>	2 2 0	2,194 <sub>3</sub>	2,193 <sub>7</sub>
3 1 0	2,102 <sub>1</sub>	2,102 <sub>4</sub>	3 1 0	2,108 <sub>0</sub>	2,107 <sub>7</sub>
0 0 2	1,983 <sub>3</sub>	1,983 <sub>0</sub>	0 0 2	1,948 <sub>0</sub>	1,948 <sub>3</sub>
1 0 2	1,918 <sub>4</sub>	1,918 <sub>2</sub>	4 0 0	1,900 <sub>2</sub>	1,899 <sub>8</sub>
2 2 1	1,916 <sub>4</sub>	1,915 <sub>9</sub>	3 1 1	1,854 <sub>3</sub>	1,853 <sub>9</sub>
4 0 0	1,895 <sub>3</sub>	1,894 <sub>4</sub>	1 1 2	1,781 <sub>0</sub>	1,780 <sub>8</sub>
3 1 1	1,857 <sub>3</sub>	1,857 <sub>3</sub>	3 2 0	1,743 <sub>8</sub>	1,743 <sub>4</sub>
1 1 2	1,806 <sub>6</sub>	1,806 <sub>2</sub>	4 0 1	1,708 <sub>3</sub>	1,707 <sub>7</sub>
3 2 0	1,738 <sub>8</sub>	1,739 <sub>0</sub>	4 1 0	1,657 <sub>6</sub>	1,658 <sub>3</sub>
4 0 1	1,709 <sub>9</sub>	1,709 <sub>9</sub>	2 1 2	1,612 <sub>6</sub>	1,612 <sub>2</sub>
4 1 0	1,654 <sub>4</sub>	1,654 <sub>4</sub>	3 2 1	1,591 <sub>9</sub>	1,591 <sub>4</sub>
2 1 2	1,630 <sub>0</sub>	1,630 <sub>3</sub>	4 1 1	1,526 <sub>1</sub>	1,525 <sub>9</sub>
3 2 1	1,592 <sub>7</sub>	1,592 <sub>7</sub>	3 3 0	1,462 <sub>7</sub>	1,462 <sub>5</sub>
3 0 2	1,559 <sub>8</sub>	1,559 <sub>9</sub>	4 2 0	1,436 <sub>4</sub>	1,436 <sub>1</sub>
4 1 1	1,526 <sub>6</sub>	1,526 <sub>7</sub>	3 3 1	1,369 <sub>4</sub>	1,369 <sub>3</sub>
5 0 0	1,516 <sub>6</sub>	1,516 <sub>0</sub>	5 1 0	1,365 <sub>3</sub>	1,364 <sub>8</sub>
2 2 2	1,469 <sub>8</sub>	1,469 <sub>4</sub>	4 0 2	1,361 <sub>0</sub>	1,360 <sub>3</sub>

de maille hexagonale décrits par Choisnet, Nguyen, Groult & Raveau (1976). L'indexation des spectres de poudre de ces phases (Tableau 1) conduit aux paramètres suivants:  $a = 8,75_3 \pm 0,005$ ,  $c = 3,96_6 \pm 0,001$  Å pour  $K_3Nb_3B_2O_{12}$ ;  $a = 8,77_5 \pm 0,005$ ,  $c = 3,89_7 \pm 0,001$  Å pour  $K_3Ta_3B_2O_{12}$ . Les densités observées pour ces composés impliquent un motif  $K_3M_3B_2O_{12}$  par maille hexagonale:  $d_x = 3,88$ ,  $d_m = 3,848$  g cm<sup>-3</sup> pour  $K_3Nb_3B_2O_{12}$ , et  $d_x = 5,59$ ,  $d_m = 5,584$  g cm<sup>-3</sup> pour  $K_3Ta_3B_2O_{12}$ .

### Croissance de monocristaux

Il est possible d'obtenir le composé du niobium sous forme de monocristaux en chauffant à l'air pendant 20 h à 1000° C un mélange de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> dans les proportions molaires 2:5:15. Les cristaux se présentent sous forme de prismes transparents et incolores dont la longueur est comprise entre 0,5 et 1 mm et peuvent être extraits du verre au bore par l'eau bouillante.

L'analyse chimique et la mesure de la densité confirment la formule  $K_3Nb_3B_2O_{12}$  avec un groupement formulaire par maille.

Une synthèse analogue en remplaçant le niobium par le tantale ne permet pas d'obtenir de cristaux de dimension utilisable, même en augmentant la température de chauffage et la proportion de carbonate alcalin.

Les diagrammes de diffraction obtenus avec une chambre de Weissenberg montrent que les cristaux de  $K_3Nb_3B_2O_{12}$  sont hexagonaux, allongés suivant *c* et que les réflexions, qui ne présentent pas d'extinction systématique, appartiennent à la classe de Laue 6/*mmm*. Toutefois, un examen approfondi des clichés de cristal tournant enregistrés autour de la direction [100] révèle une surstructure très faible, d'ordre quatre. La maille réelle du composé est donc  $a = 34,01$  et  $c = 3,96_6$  Å avec *Z* = 16.

### Détermination structurale

Un monocristal du boroniobate de potassium ayant la forme d'un prisme limité par les faces {100}, {010} et {001} de dimensions 100 × 100 × 540 μm a été choisi pour une étude au diffractomètre automatique Philips PW 1100 muni d'un monochromateur au graphite.

Tableau 2. Paramètres atomiques relatifs à la sous-maille de  $K_3Nb_3B_2O_{12}$  (groupe P31m)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )
3 K	0,5964 (9)	0	0,4989 (22)	0,9 (0,1)
3 Nb	0,2463 (3)	0	0 (fixé)	0,5 (0,)
3 O(1)	0,8179 (35)	0	-0,0076 (75)	0,8 (0,4)
6 O(2)	0,5030 (28)	0,1854 (20)	-0,0169 (57)	1,1 (0,3)
3 O(3)	0,2606 (29)	0	0,4930 (121)	0,8 (0,3)
2 B	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	-0,0188 (134)	0,6 (0,5)

Les mesures d'intensité ont été faites avec la radiation Mo K $\alpha$  par la méthode d'intégration  $\omega/2\theta$

Tableau 3. Paramètres atomiques (*x,y,z* × 10<sup>4</sup>)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )
K(1)	1489 (3)	0 (0)	4596 (21)	0,8 (0,1)
K(2)	3983 (3)	0 (0)	4585 (20)	0,7 (0,1)
K(3)	6490 (3)	0 (0)	4493 (22)	1,1 (0,1)
K(4)	8996 (3)	0 (0)	4687 (23)	1,0 (0,1)
K(5)	1482 (2)	2480 (2)	4583 (16)	0,9 (0,1)
K(6)	1492 (2)	5000 (2)	4641 (17)	1,0 (0,1)
K(7)	1502 (2)	7523 (2)	4543 (15)	0,8 (0,1)
K(8)	1013 (2)	3500 (2)	4523 (16)	0,9 (0,1)
K(9)	1003 (2)	6009 (2)	4583 (16)	1,0 (0,1)
K(10)	3523 (2)	6007 (2)	4723 (16)	0,9 (0,1)
Nb(1)	617 (1)	0 (0)	0 (0)	0,0 (0,0)
Nb(2)	3110 (1)	0 (0)	-738 (9)	0,1 (0,0)
Nb(3)	5612 (1)	0 (0)	-664 (11)	0,4 (0,1)
Nb(4)	8126 (1)	0 (0)	-140 (11)	0,6 (0,1)
Nb(5)	609 (1)	2498 (1)	-648 (9)	0,5 (0,0)
Nb(6)	611 (1)	4990 (1)	-277 (9)	0,4 (0,0)
Nb(7)	622 (1)	7508 (1)	-733 (8)	0,2 (0,0)
Nb(8)	1873 (1)	4381 (1)	-676 (8)	0,4 (0,0)
Nb(9)	1888 (1)	6883 (1)	-204 (10)	0,5 (0,0)
Nb(10)	4389 (1)	6888 (1)	71 (9)	0,0 (0,0)
O(11)	2053 (7)	0 (0)	-4 (54)	0,0 (0,3)
O(12)	4537 (7)	0 (0)	-409 (58)	0,1 (0,3)
O(13)	7067 (7)	0 (0)	-904 (59)	0,2 (0,3)
O(14)	9546 (8)	0 (0)	-630 (62)	0,3 (0,3)
O(15)	2032 (6)	2468 (6)	21 (41)	0,2 (0,2)
O(16)	2056 (7)	4999 (7)	-313 (50)	0,6 (0,3)
O(17)	2039 (6)	7501 (7)	-425 (41)	0,3 (0,2)
O(18)	457 (8)	2935 (8)	-372 (56)	1,1 (0,3)
O(19)	461 (8)	5471 (8)	-489 (55)	0,8 (0,3)
O(110)	2961 (6)	5458 (6)	-668 (40)	0,2 (0,2)
O(31)	606 (7)	0 (0)	4316 (54)	0,0 (0,3)
O(32)	3100 (8)	0 (0)	4544 (82)	0,6 (0,4)
O(33)	5673 (7)	0 (0)	4816 (62)	0,0 (0,3)
O(34)	8166 (7)	0 (0)	4672 (53)	0,0 (0,3)
O(35)	610 (6)	2439 (6)	4667 (42)	0,2 (0,2)
O(36)	644 (7)	4970 (8)	4528 (48)	0,5 (0,3)
O(37)	644 (7)	7541 (8)	4809 (71)	1,1 (0,3)
O(38)	1848 (5)	4305 (6)	4519 (41)	0,0 (0,2)
O(39)	1839 (8)	6827 (7)	4512 (54)	0,7 (0,3)
O(310)	4341 (9)	6811 (10)	4512 (56)	1,3 (0,5)
O(21)	1255 (7)	465 (7)	-867 (50)	0,8 (0,3)
O(22)	1255 (6)	2960 (6)	-151 (42)	0,2 (0,2)
O(23)	1251 (7)	5465 (7)	-364 (45)	0,4 (0,2)
O(24)	1256 (9)	7934 (9)	-691 (61)	1,3 (0,4)
O(25)	3771 (8)	489 (8)	-44 (53)	1,0 (0,3)
O(26)	3771 (8)	2968 (8)	15 (52)	0,8 (0,3)
O(27)	3751 (7)	5475 (7)	-540 (47)	0,5 (0,2)
O(28)	3760 (10)	7952 (10)	-674 (67)	1,6 (0,4)
O(29)	6277 (7)	473 (7)	-204 (46)	0,4 (0,2)
O(210)	6254 (9)	2963 (9)	-15 (56)	1,2 (0,3)
O(211)	6244 (9)	5461 (9)	-191 (61)	1,3 (0,4)
O(212)	6262 (7)	7974 (7)	-847 (47)	0,6 (0,3)
O(213)	8771 (7)	470 (7)	-385 (47)	0,5 (0,2)
O(214)	8763 (7)	2959 (7)	-374 (46)	0,4 (0,2)
O(215)	8750 (7)	5466 (7)	-568 (45)	0,5 (0,2)
O(216)	2015 (8)	784 (8)	-725 (55)	1,0 (0,3)
B(1)	3383 (0)	6667 (0)	-142 (155)	1,3 (0,7)
B(2)	831 (10)	1673 (10)	-496 (70)	0,6 (0,4)
B(3)	821 (9)	4166 (9)	-269 (63)	0,4 (0,3)
B(4)	1678 (9)	3359 (9)	-386 (58)	0,2 (0,3)
B(5)	1674 (8)	5845 (8)	-540 (54)	0,0 (0,3)
B(6)	822 (11)	6654 (11)	-115 (71)	0,8 (0,4)

pour un angle  $\theta$  variant de 2 à 30° dans le sixième de l'espace réciproque.

Après élimination du fond continu, les valeurs furent corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation, puis des erreurs dues à l'absorption – bien que celle-ci soit faible ( $\mu = 43,16 \text{ cm}^{-1}$ ) – par un programme tenant compte de la forme du cristal. Au cours des calculs d'affinement, les facteurs de diffusion  $\text{Nb}^{5+}$  et  $\text{K}^+$  ont été corrigés de la dispersion anormale.

L'analogie de la sous-maille avec celle de  $\text{K}_6\text{Nb}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$  incite à penser que les polyèdres entourant les atomes de niobium et de potassium y sont disposés de façon analogue. Pour rendre compte du défaut d'oxygène observé dans le boroniobate, il est alors possible de remplacer les groupements  $\text{Si}_2\text{O}_7$  par des groupements triangulaires  $\text{BO}_3$ .

L'examen des projections de Patterson  $hk0$  et  $hk1$  est en accord avec ce point de vue et les positions atomiques ainsi définies furent d'abord affinées dans le groupe  $P62m$  qui est celui des siliconiobates. Toutefois, la convergence obtenue n'étant pas satisfaisante, les calculs furent ensuite conduits dans le groupe  $P31m$  qui donne un meilleur accord avec les réflexions faibles et

qui permet de placer les atomes dans les mêmes positions, tout en libérant les contraintes sur les coordonnées  $z$ .

Une étude préliminaire effectuée dans le cadre de la sous-maille ( $a = 8,75_3$ ,  $c = 3,96_6 \text{ \AA}$ ) a permis de confirmer l'hypothèse structurale de départ. Après un premier affinement portant sur 410 réflexions, le facteur  $R$  est de 0,12. Les coordonnées atomiques ainsi obtenues (Tableau 2), sont comparables à celles observées dans le cas des siliconiobates (l'origine indifférente en  $z$  dans le groupe  $P31m$  a été fixée sur un atome de niobium).

La résolution complète de la structure s'est révélée plus délicate. La présence de surstructures d'ordre quatre dans les directions  $[100]$  et  $[010]$  induit une répartition particulière des intensités, gênante pour les affinements: en effet, après élimination des réflexions d'intensité équivalente données par le miroir, il en reste 7000 parmi lesquelles 2000 sont complètement nulles et 3500 très faibles [ $I < 3\sigma(I)$ ]. L'expérience montre que si l'on n'introduit dans les calculs d'affinement par moindres carrés que les 1500 réflexions correctement mesurées, les facteurs de température des atomes sont anormalement faibles, 28 sur 62 devenant négatifs. Cette tendance diminue en accroissant le nombre de réflexions prises en considération.

Finalement, les coordonnées atomiques et les facteurs de température reportés dans le Tableau 3 résultent d'affinements dans lesquels furent introduites 4700 réflexions. [L'origine, indifférente en  $z$ , a été fixée sur l'atome  $\text{Nb}(1)$ .]

Le facteur  $R$  obtenu alors en ne gardant que les 1500 intensités telles que  $F_o(\text{min}) \geq F_o(\text{max})/20$  est de 0,08.\* Cette valeur un peu élevée aurait pu être abaissée en introduisant des facteurs d'agitation thermique anisotropes pour les atomes K et Nb. Ce procédé nous a paru artificiel, compte tenu du fait que 85% des intensités sont mesurées de façon imprécise en raison de la présence des surstructures. Par ailleurs, un examen approfondi des réflexions de surstructure, semble montrer que certaines d'entre elles obéissent mal aux égalités d'intensité requises par le groupe  $P31m$ , et laisse penser que la symétrie réelle de la structure pourrait être d'un degré moins élevé. La résolution de la structure dans un groupe moins symétrique, qui conduirait à une augmentation du nombre de paramètres variables, ne nous a pas semblé raisonnable compte tenu du nombre limité d'informations obtenues avec précision.

Toutes les distances anions-cations ont été calculées. Le Tableau 4 donne les valeurs moyennes trouvées pour chaque polyèdre et pour chaque type de liaison.

Tableau 4. Moyennes des distances anion-cation ( $\text{\AA}$ ) dans les polyèdres de coordination

Précision: 0,02 $\text{\AA}$ .			
Octaèdre $\text{NbO}_6$			
Nb(1)–O	1,99	Nb(6)–O	1,98
Nb(2)–O	2,02	Nb(7)–O	2,00
Nb(3)–O	2,00	Nb(8)–O	1,99
Nb(4)–O	1,96	Nb(9)–O	1,98
Nb(5)–O	1,98	Nb(10)–O	1,99
Nb–O(3) courte	1,84		
Nb–O(3) longue	2,14		
Nb–O(2)	2,04		
Nb–O(1)	1,94		
$\langle \text{Nb–O} \rangle$	1,99		
Polyèdres entourant $\text{K}^+$			
K(1)–O	2,99	K(6)–O	3,03
K(2)–O	3,01	K(7)–O	2,99
K(2)–O	3,01	K(8)–O	3,01
K(3)–O	3,03	K(9)–O	3,02
K(4)–O	3,00	K(10)–O	3,00
K(5)–O	3,09		
K–O(1)	2,77		
K–O(2)	3,06		
K–O(3)	3,05		
$\langle \text{K–O} \rangle$	3,01		
Triangles $\text{BO}_3$			
B(1)–O	1,38	B(4)–O	1,39
B(2)–O	1,35	B(5)–O	1,38
B(3)–O	1,36	B(6)–O	1,35
$\langle \text{B–O} \rangle$	1,37		

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32344: 9 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

## Description de la structure et discussion

La maille de  $K_3Nb_3B_2O_{12}$  est composée de 16 sous-mailles presque identiques. La Fig. 1 représente la structure de l'une d'elles comparée à celles des composés du silicium  $K_6M_6Si_4O_{26}$  et  $Ba_3Nb_6Si_4O_{26}$ . On constate que tous ces composés sont constitués, comme les bronzes hexagonaux et quadratiques de tungstène, de triples files d'octaédres  $MO_6$  joints entre eux par les sommets, orientés parallèlement à  $c$ . Le 'réseau hôte' des composés du bore se distingue de celui des phases au silicium par un défaut d'oxygène. Dans  $K_3Nb_3B_2O_{12}$ , les files d'octaédres  $NbO_6$  sont liées entre elles par des triangles  $BO_3$  situés à la même cote  $z$  que les plans de base des octaédres, alors que des groupements de tétraédres  $Si_2O_7$  assurent la cohésion entre ces files dans les siliconiobates et tantalates. Dans les deux cas, la charpente fixe forme des tunnels de section pentagonale dirigés suivant  $c$  et dans lesquels sont insérés les ions potassium. Ces derniers sont entourés de 13 atomes d'oxygène dans les composés du bore, alors qu'ils présentent deux types de coordinence dans le cas des phases au silicium: 13 et 15.

Le Tableau 4 montre que les moyennes des distances anion-cation,  $Nb-O = 1,99$  et  $K-O = 3,01$  Å, sont tout à fait conformes aux rayons ioniques et varient peu d'une sous-maille à l'autre. Il en est également de même pour les distances  $B-O$  (1,37 Å) qui sont également compatibles avec celles observées pour le bore en coordinence triangulaire (Vegas, Cano & Garcia-

Blanco, 1975; Krogh-Moe, 1974; Gasperin, 1974). L'examen des distances interatomiques fait apparaître le rôle particulier joué par le bore dans la rigidité de la charpente; ce dernier impose, en effet, en raison de son caractère covalent, pour les triangles  $BO_3$  des distances oxygène-oxygène très courtes ( $\langle O-O \rangle = 2,34$  Å). Il en résulte une déformation notable des octaédres  $NbO_6$  qui présentent des distances  $O-O$  naturellement très supérieures ( $\langle O-O \rangle = 2,81$  Å) et voisines de celles rencontrées dans les oxydes ternaires caractérisés par une charpente constituée uniquement d'octaédres  $MO_6$ . Cette influence du caractère covalent du bore se manifeste dans les distances  $Nb-O$  du plan de base des octaédres  $NbO_6$ : la distance  $Nb-O(2)$  qui relie le niobium à un oxygène appartenant au groupement  $BO_3$  est toujours supérieure à la distance  $Nb-O(1)$  pour laquelle  $O(1)$  est commun à deux octaédres. Ce phénomène se retrouve lors de l'examen des distances potassium-oxygène: les distances  $K-O(2)$  qui relient le potassium appartenant au groupement  $BO_3$  sont toujours supérieures aux distances  $K-O(1)$ .

Il faut également remarquer que les octaédres  $NbO_6$  comportent tous de part et d'autre du plan de base des liaisons  $Nb-O(3)$  dissymétriques comme c'est souvent le cas dans les oxydes renfermant du niobium. Les calculs montrent en effet que les valeurs extrêmes [ $Nb(1)-O(3) = 1,72$  et  $2,26$  Å] s'écartent sensiblement de la valeur moyenne.

La pseudo-symétrie  $6/mmm$  visible sur les clichés s'explique par le fait que tous les atomes sont, selon  $z$ , très proches des positions 0 et  $\frac{1}{2}$ . Le groupe d'espace  $P\bar{6}m2$  qui imposerait cette contrainte obligerait à l'égalité des distances  $Nb-O(3)$  dans la direction perpendiculaire au plan de base des octaédres, ce qui, sauf dans les composés cubiques, n'est jamais réalisé dans les composés du niobium.

Les résultats obtenus ici ne permettent pas, compte tenu du faible pouvoir diffractant de l'atome de bore, de trancher pour le groupement  $BO_3$  entre une configuration plane et une structure pyramidale aplatie. Une étude ultérieure par spectroscopie d'absorption infra-rouge devrait permettre de lever cette ambiguïté.

Enfin, cette étude montre que, pour être stables à partir de nos conditions de synthèse, les mailles de composition  $K_3Nb_3B_2O_{12}$  doivent se grouper par 16 dans les plans perpendiculaires aux chaînes  $Nb-O-Nb$ , avec des positions atomiques très légèrement variables de l'une à l'autre. L'ensemble ainsi constitué peut être affiné dans le groupe  $P31m$ , mais des anomalies dans les intensités des taches de surstructure sont en faveur d'un degré de symétrie moins élevé. Il serait intéressant d'essayer de modifier par des recuits l'équilibre énergétique qui produit ces fluctuations de faible amplitude et d'en suivre l'évolution sur l'ordre de la surstructure.

En conclusion, il est possible de rompre les chaînes  $Si_2O_7$  des composés  $K_6M_6Si_4O_{26}$  en gardant intacts les

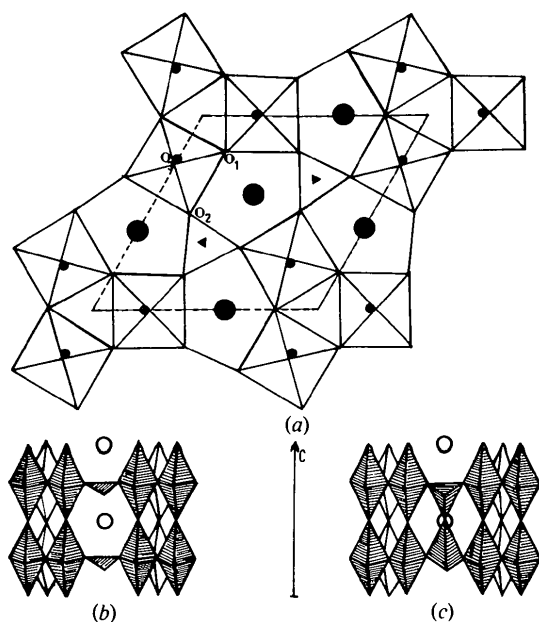


Fig. 1. (a) Projection de la sous-maille de  $K_3Nb_3B_2O_{12}$  parallèlement à  $c$ . (b) Enchaînement idéalisé des octaédres  $MO_6$  et des triangles  $BO_3$  suivant  $c$  dans  $K_3M_3B_2O_{12}$ . (c) Enchaînement idéalisé des octaédres  $MO_6$  et des tétraédres  $MO_4$  suivant  $c$  dans  $K_6M_6Si_4O_{26}$ .

enchaînements d'octaèdres  $MO_6$  et en les reliant par des triangles  $BO_3$ ; on peut même envisager l'existence de structures mixtes avec la présence simultanée entre les files  $MO_6$  de tétraèdres et de groupements triangulaires.

De plus, les composés du bore sont caractérisés par une occupation totale des tunnels pentagonaux par les ions  $K^+$  alors que dans  $Ba_3Nb_6Si_4O_{26}$ , les ions  $Ba^{2+}$  occupent seulement la moitié des sites disponibles: ces observations posent le problème d'une possibilité de non stoechiométrie des ions d'insertion analogue à celle rencontrée dans le cas des bronzes oxygénés de tungstène  $A_xWO_3$ .

## Références

- CHOISNET, J., NGUYEN, N., GROULT, D. & RAVEAU, B. (1976). *Mater. Res. Bull.* **11**, 887–894.  
 GASPERIN, M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1181–1183.  
 KROGH-MOE, J. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1827–1832.  
 SHANNON, J. R. & KATZ, L. (1970a). *J. Solid State Chem.* **1**, 399–408.  
 SHANNON, J. R. & KATZ, L. (1970b). *Acta Cryst.* **B26**, 105–109.  
 VEGAS, A., CANO, F. H. & GARCÍA-BLANCO, S. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1416–1419.

*Acta Cryst.* (1977). **B33**, 1845–1848

## Affinement de la Structure du Tétraaqua Bis(méthanesulfonato) Cuivre(II) $[Cu(CH_3SO_3)_2(H_2O)_4]$ ; Mise en Evidence d'un Plan de Symétrie dans le Coordinat Méthanesulfonato

PAR F. CHARBONNIER

Laboratoire de Synthèse Minérale, Université Claude Bernard, Lyon I, 43 boulevard du 11 Novembre 1918,  
 69621 Villeurbanne, France

ET R. FAURE ET H. LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique II, Université Claude Bernard, Lyon I, 43 boulevard du 11 Novembre 1918,  
 69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 15 novembre 1976, accepté le 24 novembre 1976)

Crystals of tetraaquabis(methanesulphonato)copper(II) are monoclinic, space group  $P2_1/c$  with  $a = 9.3064$  (9),  $b = 9.632$  (2),  $c = 7.3076$  (8) Å,  $\beta = 122.18$  (1)° and  $Z = 2$ . The structure was determined by Charbonnier, Faure & Loiseleur [*Acta Cryst.* (1975), **B31**, 2693–2694] from Weissenberg photographs. New intensities were collected on an automatic four-circle diffractometer with Mo  $K\alpha$  radiation, and anisotropic full-matrix least-squares refinement was performed. The final  $R$  is 0.026 for the 996 reflexions actually measured. Each Cu is surrounded by a symmetric octahedral arrangement. The base of the octahedron is constituted by the aqueous O atoms [Cu–O = 1.969 (2) and 1.947 (2) Å]. The apices of the octahedron are occupied by two methanesulphonato O atoms [Cu–O = 2.387 (2) Å]. The geometry of the methanesulphonato group is specified: a symmetry plane including the C and S atoms and one of the three O atoms is evidenced. The results are compared with those of hydrated copper sulphate  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ .

### Introduction

La structure du tétraaqua bis(méthanesulfonato) cuivre(II) a été précédemment déterminée au moyen d'intensités mesurées sur films photographiques (Charbonnier, Faure & Loiseleur, 1975). Les atomes d'hydrogène n'avaient pu être localisés et de ce fait la géométrie du groupement méthanesulfonato n'avait pu être clairement définie. De même l'affinement en anisotropie n'avait pu être mis en oeuvre que pour l'atome de cuivre. De meilleures mesures d'intensités obtenues

grâce à l'utilisation d'un diffractomètre automatique permettent de préciser la structure.

### Résultats expérimentaux

Les paramètres cristallins affinés sur le diffractomètre CAD-4 Nonius (Centre de Diffractométrie de l'Université Claude Bernard) ont pour valeur:  $a = 9,3064$  (9);  $b = 9,632$  (2);  $c = 7,3076$  (8) Å;  $\beta = 122,18$  (1)°;  $V = 554,4$  Å<sup>3</sup>. Les intensités de 1991 réflexions indépen-