

Structure du Triniobate(V) de Potassium KNb_3O_8 , un Niobate Lamellaire

PAR MADELEINE GASPERIN

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

(Reçu le 13 novembre 1981, accepté le 10 mars 1982)

Abstract. KNb_3O_8 , orthorhombic, *Amam*, $a = 8.903$ (3), $b = 21.16$ (2), $c = 3.799$ (2) Å, $Z = 4$, $d_m = 4.1$, $d_x = 4.14$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 5$ mm⁻¹, $R = 0.055$ for 1781 observed reflections. The structure is a new layer type. It is built up from units of two edge-sharing Nb_2O_{10} octahedra separated by one NbO_6 octahedron sharing opposite corners. Strings of these octahedra form sheets held together by K^+ ions. Nb–O distances vary between 1.74 and 2.42 Å, K–O between 2.75 and 2.85 Å.

Introduction. Le composé KNb_3O_8 signalé par Reisman & Holtzberg (1955) dans le diagramme d'équilibre $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ n'a fait jusqu'ici l'objet d'aucune détermination structurale. Cette lacune a deux causes essentielles: la difficulté d'obtention du produit dont la fusion est non congruente et les particularités mécaniques des cristaux qui sont clivables et très flexibles dans deux directions, ce qui rend leur étude cristallographique par rayons X pratiquement impossible.

Nassau, Shiever & Bernstein (1969) ont obtenu des monocristaux de KNb_3O_8 de plusieurs centimètres par la méthode de Czochralski et ont fait une étude sommaire de leurs propriétés physiques. C'est dans le cadre de la recherche de nouveaux enchaînements d'octaèdres NbO_6 que nous avons entrepris de résoudre la structure de ce niobate lamellaire qui ne semble apparenté à aucun composé connu.

Après différents essais, des monocristaux de KNb_3O_8 ont été synthétisés en chauffant le mélange $1\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ dans l'air à 957 K pendant 15 h. Après refroidissement du creuset de 10 K h⁻¹ jusque 527 K, on obtient des lamelles incolores et flexibles. L'une d'entre elles, relativement plane, a été enduite de vernis de façon à la rendre rigide, puis examinée aux rayons X par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg. Bien que non ponctuelles, les taches de diffraction sont toutes distinctes les unes des autres et permettent de déterminer les paramètres d'une maille orthorhombique avec $a = 8,92$, $b = 21,3$, $c = 3,80$ Å. Cette maille est deux fois plus grande dans la direction **b** que celle trouvée par Nassau *et al.* (1969), mais leur

erreur est facilement compréhensible à la vue des clichés. La densité, voisine de 4 Mg m⁻³, confirme la formule KNb_3O_8 avec $Z = 4$. Les extinctions conduisent aux groupes *Amam*, *Ama2* ou *A2₁am*.

La même synthèse a ensuite été refaite en remplaçant une partie de l'oxyde de niobium par WO_3 dans la proportion d'un atome de W pour 29 atomes de Nb. Le but de cette opération était de voir s'il était possible de créer des lacunes sur les sites des ions K^+ dans des cristaux de formule $\text{K}_{0,9}(\text{Nb}_{2,9}\text{W}_{0,1})\text{O}_8$. On obtient de cette façon des cristaux de mauvaise qualité se présentant en paquets de plaques soudées, mais parmi eux des fragments prismatiques, durs, incolores et opaques donnent des diagrammes de rayons X de KNb_3O_8 dont les taches sont ponctuelles. L'analyse à la microsonde effectuée sur l'un d'eux après en avoir enregistré les intensités au diffractomètre montre qu'il ne contient pas de tungstène. L'adjonction de cet élément dans le mélange de départ a donc au pour effet de favoriser la croissance du cristal dans la direction [010] sans entrer dans la maille.

Dans un premier temps, à défaut d'autre matériau, la détermination de la structure a été tentée à partir du cristal lamellaire. Les taches de diffraction étant très déformées, nous avons dû avoir recours au diffractomètre automatique Nonius CAD-4, appareil sur lequel il est possible d'imposer les dimensions de la maille. 318 intensités ont été enregistrées avec la radiation $\text{Mo } K\alpha$ selon la technique d'intégration en $\omega/2\theta$ avec $1 < \theta < 25^\circ$. La structure obtenue après déconvolution des sections de Patterson est imprécise: $R = 0,15$, mais son schéma s'est révélé par la suite parfaitement exact.

L'affinement a été poursuivi à l'aide d'un cristal synthétisé en présence de tungstène donnant des taches ponctuelles: un prisme de $300 \times 300 \times 800$ µm. Les données ont été recueillies sur un diffractomètre Philips PW1100 muni d'un monochromateur au graphite. 2634 réflexions ont été mesurées entre 2 et 55° avec la radiation du molybdène en utilisant la technique du pas à pas suivant $\theta-2\theta$. Le pas est de $0,02^\circ$. Trois raies de référence ont été remesurées toutes les 50 réflexions. Les intensités ont ensuite été corrigées des facteurs de Lorentz–polarisation. Le coefficient linéaire d'ab-

Tableau 1. Paramètres atomiques ($\times 10^4$) et coefficients d'agitation thermique équivalents (\AA^2)
$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	B_{eq}
Nb(1)	9403 (<1)	3682 (<1)	0	0,3 (<1)
Nb(2)	$\frac{1}{4}$	2416 (<1)	0	0,2 (<1)
K	$\frac{1}{4}$	9845 (1)	0	1,4 (<1)
O(1)	4080 (4)	1565 (2)	0	0,6 (1)
O(2)	654 (4)	4311 (2)	0	1,1 (1)
O(3)	951 (4)	2954 (2)	0	0,8 (1)
O(4)	$\frac{1}{4}$	7134 (2)	0	0,5 (1)
O(5)	$\frac{1}{4}$	5851 (2)	0	0,6 (<1)

sorption pour la radiation Mo $K\alpha$ étant de 5 mm^{-1} . aucune correction n'a été effectuée. Les coordonnées atomiques trouvées dans l'étude précédente ont été affinées dans le groupe centrosymétrique $Amam$ en introduisant une pondération $w = 1/\sigma^2$. Avec des facteurs de température isotrope, puis anisotrope, les calculs convergent rapidement vers la valeur $R = 0,055$ pour les 1781 réflexions non nulles. Le plan (002), affecté par l'extinction, a été retiré du dernier calcul de R .

Le Tableau 1 regroupe les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotrope équivalents.*

Discussion. La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan (001). On voit que dans le plan $z = 0$, KNb_3O_8 est constitué de rubans en zigzags d'octaèdres NbO_6 où alternent deux octaèdres joints par une arête [Nb(1)] et un octaèdre lié par deux sommets opposés [Nb(2)]. Au dessus et en dessous, dans les plans $z = \frac{1}{2}$, s'imbrique un autre ruban d'octaèdres lié au premier par les arêtes. Cet assemblage compact constitue un feuillet. La maille en contient deux distants

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36818: 10 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.

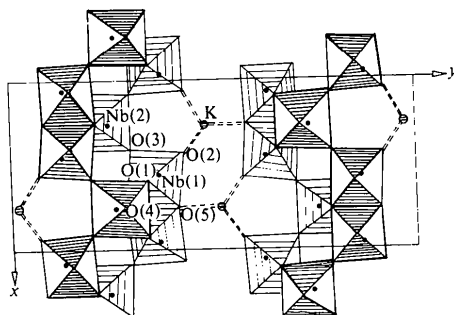


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (001).

Tableau 2. Entourage des cations (\AA)

Nb(1)—O(2)	1,736 (4)	Nb(2)—O(3)	1,788 (4) ($\times 2$)
Nb(1)—O(5)	1,962 (2)	Nb(2)—O(4)	1,991 (1) ($\times 2$)
Nb(1)—O(1)	1,991 (1) ($\times 2$)	Nb(2)—O(1)	2,285 (4) ($\times 2$)
Nb(1)—O(3)	2,067 (4)	$\langle \text{Nb(2)—O} \rangle$	2,022
Nb(1)—O(4)	2,419 (3)		
$\langle \text{Nb(1)—O} \rangle$	2,028		
K—O(2)	2,754 (3) ($\times 4$)		
K—O(5)	2,853 (3) ($\times 2$)		
$\langle \text{K—O} \rangle$	2,787		

de $b/2$ se déduisant l'un de l'autre par le miroir a . Les atomes de potassium sont situés entre eux et assurent la cohésion de l'ensemble.

Le Tableau 2 donne la liste des distances cations—oxygène et leur valeur moyenne pour chaque polyèdre. On constate que l'octaèdre Nb(1)—O qui se trouve en bordure du feuillet est beaucoup plus distordu que l'octaèdre Nb(2)—O qui se trouve au centre. Dans les deux cas, l'atome de niobium s'éloigne au maximum de ses voisins positifs par répulsion électrostatique [on a $\text{Nb(1)—Nb(1)} = 3,39$ et $\text{Nb(1)—Nb(2)} = 3,45 \text{ \AA}$].

L'atome de potassium se trouve au centre d'un prisme trigonal assez régulier constitué par quatre atomes O(2) et deux O(5). L'accumulation de charges positives que forment les octaèdres Nb(1) liés par l'arête l'incite à se rapprocher de l'autre feuillet. Les distances moyennes K—O et Nb—O sont en bon accord avec les valeurs des rayons ioniques généralement attribuées à ces ions. Les distances O—O ont toutes été calculées: aucune n'est inférieure à $2,65 \text{ \AA}$.

Il est intéressant de noter que sans la distorsion de l'octaèdre Nb(1), cet édifice, bien que géométriquement possible, serait trop en désaccord avec la règle de neutralité électrique locale énoncée par Pauling pour pouvoir exister: en effet, si l'on considère l'atome O(2) qui n'est lié qu'à un atome Nb(1) et deux K, la somme des valences émanant des cations et aboutissant à cet anion n'est que de $\frac{7}{2}$ au lieu de 2. A l'inverse, l'atome O(4) lié à deux atomes Nb(2) et deux Nb(1) reçoit 3,3 unités de valence. La structure ne peut être stable qu'avec une diminution de la distance Nb(1)—O(2) et un allongement de la distance Nb(1)—O(4) qui aboutit à un décentrage de l'atome de niobium à l'intérieur de l'octaèdre. Quoique moins prononcée, la déformation de l'octaèdre entourant l'atome Nb(2) s'explique par des remarques analogues.

Il existe un autre niobate de potassium lamellaire: $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ appartenent à la famille $A_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec $A = \text{K, Rb, Cs}$ et $x = 0,3$ ou 5. La structure de cette série est connue (Gasperin & Le Bihan, 1980, 1982) et s'apparente davantage à celle des titanoniobates (Wadsley, 1964; Rebbah, Desgardin & Raveau, 1980) qu'à celle que nous venons de décrire parce que son unité de base, au lieu d'être constituée de deux octaèdres Nb_2O_{10} séparés par un NbO_6 , comprend deux unités de deux octaèdres Nb_2O_{10} liées par un

sommet. Une analogie demeure cependant dans ces deux sortes de lamellaires dans la manière dont s'imbriquent par les arêtes deux couches successives d'octaèdres et cette disposition entraîne des distorsions dans les distances Nb—O tout à fait comparables.

En conclusion, l'introduction de traces de tungstène dans un mélange d'oxyde de niobium et de carbonate de potassium a permis la synthèse de monocristaux de KNb_3O_8 , normalement lamellaires et flexibles, sous forme de prismes rigides, les rendant ainsi aptes à une étude précise par rayons X. La détermination de la structure met en évidence un nouveau type d'enchaînement d'octaèdres imbriqués par les arêtes. Elle prouve que l'existence de ce composé n'est possible que grâce à l'élasticité de la liaison Nb—O qui, normalement voisine de 2 Å, varie de 1,74 à 2,42 Å pour que soit respectée la neutralité électrique locale autour de chaque atome.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 2026–2028

$\text{Y}_3(\text{Ni}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_2\text{Si}_2$, a Ternary Variant of the Ta_3B_4 -Type Structure

BY K. KLEPP AND E. PARTHÉ

Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X, Université de Genève, 24 quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4, Switzerland

(Received 20 November 1981; accepted 10 March 1982)

Abstract. $\text{Y}_3(\text{Ni}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_2\text{Si}_2$, orthorhombic, space group *Immm*, $a = 3.9605$ (5), $b = 4.125$ (1), $c = 17.63$ (1) Å, $Z = 2$, $D_x = 4.72$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 34.54$ mm⁻¹. The crystal structure was determined by direct methods and refined to a conventional *R* factor of 0.088 for 186 observed reflections and 16 variables. The crystal structure is a ternary variant of the Ta_3B_4 -type structure. The structure is characterized by double layers formed by face-sharing trigonal Y prisms. Prism centers are occupied by Ni and Si in a partially ordered arrangement.

Introduction. Ternary systems with rare-earth metals (including Y and Sc), transition metals and semi-metals such as Si, Ge, Al, Ga have a large number of ternary phases. For example in the system Ce—Ni—Si 21 ternary phases have been reported by Bodak, Mis'kiv, Tyvanchuk, Kharchenko & Gladyshevskii (1973). The interpretation of these different structures is a challenging crystal-chemical problem which has been solved only partially. One prerequisite for any general systematic study is the precise knowledge of all compounds and their crystal structures. In the course of our

Je remercie M R. Chevalier d'avoir effectué les mesures sur le diffractomètre Nonius CAD-4 du Centre de Mesures Physiques de Clermont-Ferrand, et M C. Desnoyers pour la recherche du tungstène sur la microsonde électronique CAMECA MS 46 du laboratoire.

Références

- GASPERIN, M. & LE BIHAN, M. T. (1980). *J. Solid State Chem.* **33**, 83–89.
 GASPERIN, M. & LE BIHAN, M. T. (1982). *J. Solid State Chem.* A paraître.
 NASSAU, K., SHIEVER, J. W. & BERNSTEIN, J. L. (1969). *J. Electrochem. Soc.* **116**, 348–353.
 REBBAH, H., DESGARDIN, G. & RAVEAU, B. (1980). *J. Solid State Chem.* **31**, 321–328.
 REISMAN, A. & HOLTZBERG, F. (1955). *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2115–2118.
 WADSLEY, A. D. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 623–628.

systematic study of the structures of these ternary compounds we have synthesized the compound Y_3NiSi_3 the structure of which we want to report here.

Experimental. Y_3NiSi_3 was prepared from elements of 99.99% purity by arc melting under purified Ar atmosphere. The ingot obtained was wrapped with Ta foil, sealed in an evacuated silica tube and subjected to annealing at 1173 K for a period of two weeks. Well developed single crystals of prismatic to tabular shape could be isolated from the crushed ingot. Preliminary X-ray investigations with Weissenberg and precession techniques showed orthorhombic symmetry. Systematic absences were observed for hkl , $h + k + l \neq 2n$ indicating *Immm*, *Imm2*, *I2₁2₁2₁* or *I222* as possible space groups.

A small single crystal (40 × 60 × 50 μm) was mounted on a computer-controlled four-circle diffractometer (Philips PW1100, graphite-monochromated Mo $K\alpha$ radiation). The lattice constants given in the *Abstract* were obtained from the 2θ values of 32 reflections measured with Mo $K\alpha_1$ radiation ($2\theta > 46^\circ$). Intensity data were collected in one quadrant of