

## Mécanisme d'hydratation des niobates alcalins lamellaires de formule $A_4Nb_8O_{17}$ ( $A = K, Rb, Cs$ )

MADELEINE GASPERIN ET MARIE THÉRÈSE LE BIHAN

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

Received February 2, 1982; in revised form March 22, 1982

Deux oxydes doubles,  $K_4Nb_8O_{17}$  et  $K_2Rb_2Nb_8O_{17} \cdot 5H_2O$ , ont été synthétisés en monocristaux. Les paramètres cristallographiques sont, pour l'anhydride,  $a = 7,83$ ,  $b = 33,21$ ,  $c = 6,46$  Å, et pour le pentahydrate,  $a = 7,84$ ,  $b = 41,75$ ,  $c = 6,50$  Å; le groupe spatial commun est  $P2_1nb$  ( $Z = 4$ ). La structure du composé  $K_4Nb_8O_{17}$  a été résolue par diffraction des rayons X à partir de 1401 réflexions mesurées visuellement, sur films: des séries de Fourier et de Patterson, calculées à trois dimensions, ont conduit à l'obtention des paramètres atomiques qui ont été affinés par moindres carrés. La comparaison entre ce type de structure et celui du trihydrate, nous a conduit à élaborer un modèle pour le pentahydrate; l'étude structurale, conduite de façon classique, a permis de confirmer ce modèle. Ces résultats permettent d'expliquer le mécanisme d'hydratation conduisant aux seuls composés à trois et cinq molécules d'eau par unité formulaire: ils permettent de comprendre les différences de stabilité entre plusieurs autres composés du même type que nous avons synthétisés par ailleurs.

Two double oxides,  $K_4Nb_8O_{17}$  and  $K_2Rb_2Nb_8O_{17} \cdot 5H_2O$ , have been synthesized as single crystals. Unit cell dimensions are  $a = 7.83$ ,  $b = 33.21$ ,  $c = 6.46$  Å for the first and  $a = 7.84$ ,  $b = 41.75$ ,  $c = 6.50$  Å for the second. The common space group is  $P2_1nb$  ( $Z = 4$ ). The  $K_4Nb_8O_{17}$  structure was solved by X-ray diffraction using three-dimensional Patterson and Fourier techniques with 1401 reflections collected on films. Comparison between the structure types of  $K_4Nb_8O_{17}$  and  $Rb_4Nb_8O_{17} \cdot 3H_2O$  leads to elaboration of a pattern for the pentahydrate which was confirmed by the crystal structure. These results show that the hydration mechanism leads only to compounds with three or five molecules of water and they explain the differences of stability found between several compounds of the same type.

### I. Introduction

Au cours d'une recherche antérieure dont les résultats ont été publiés récemment (1), nous avons synthétisé le composé  $Rb_4Nb_8O_{17} \cdot 3H_2O$  et déterminé par diffraction des rayons X ses paramètres structuraux.

La poursuite de ce travail, qui fait l'objet du présent article, a comporté trois étapes:

—Préparation par voie de synthèse des composés homologues au potassium et au

césium ainsi que d'un composé mixte  $K_2Rb_2Nb_8O_{17}$ .

—Recherche des divers degrés d'hydratation possibles pour chacun de ces corps.

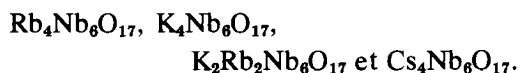
—Etude aux rayons X.

Auparavant, seules les propriétés physiques de la série  $K_4Nb_8O_{17} \cdot xH_2O$  avaient été étudiées (2): la morphologie des monocristaux—de fines lamelles extrêmement clivables et très flexibles—rendant particulièrement délicate une étude structurale précise.

## II. Synthèse et Cristallochimie

Toutes nos tentatives pour synthétiser les composés avec  $A = \text{Na}^+$ , ou  $\text{Ti}^+$  se sont soldées par un échec.

Seuls ont pu être obtenus (selon les cas, sous forme anhydre ou plus ou moins hydratée) les cristaux correspondant aux formules:



### (a) Mode de Préparation

Les monocristaux ont été préparés en chauffant un mélange de  $\text{A}_2\text{CO}_3$  et de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dans l'air pendant 20 heures à  $1150^\circ\text{C}$ .

Pour  $A = \text{K}$ ,  $\text{Rb}$  ou  $(\text{K} + \text{Rb})$ , les deux produits de départ sont broyés ensemble dans la proportion 1: 1,25 selon la méthode de Kestigian *et al.* (3).

Pour  $A = \text{Cs}$ , il est nécessaire d'augmenter la quantité de carbonate alcalin dans le rapport 1: 1.

Dans tous les cas, le creuset de platine est refroidi à la vitesse de  $10^\circ\text{C}/\text{heure}$  jusqu'à  $800^\circ\text{C}$ .

### (b) Etude des Composés Hydratés

En maintenant à l'air libre et à température ambiante les cristaux anhydres formés à haute température, on obtient au bout d'un temps plus ou moins long, des cristaux hydratés à trois molécules d'eau; l'hydratation est lente pour le potassium, beaucoup plus rapide pour le rubidium et pratiquement instantanée pour le césium. En immergeant dans l'eau bouillante les cristaux anhydres, nous avons toujours obtenu pour  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$  et  $\text{Cs}$  les formes trihydratées; mais pour le composé mixte ( $A_4 = \text{K}_2\text{Rb}_2$ ) c'est la forme à cinq molécules d'eau qui apparaît, laquelle abandonnée à l'air libre subit rapidement une déshydratation partielle pour redonner la forme trihydratée. Les analyses thermopondérales et thermodynamiques confirment ces résultats.

Les études faites aux rayons X, à la chambre chauffante, montrent que le phénomène est parfaitement réversible et nous permettent en outre d'affirmer qu'il n'existe pas, pour ces composés, d'autres formes hydratées que celles correspondant aux degrés 3 et 5; en effet, les analyses thermogravimétriques des formes trihydratées avaient révélé deux étapes dans le phénomène de déshydratation (2  $\text{H}_2\text{O}$  partent entre  $70$  et  $110^\circ\text{C}$  et 1  $\text{H}_2\text{O}$  entre  $180$  et  $250^\circ\text{C}$ ), ce qui nous avait fait penser à l'éventuelle possibilité d'une forme monohydratée: l'existence au-delà de  $100^\circ\text{C}$  d'un seul diagramme D.-S. correspondant à la forme anhydre exclut cette hypothèse.

### (c) Paramètres Cristallographiques et Groupes Spatiaux

Tous les corps étudiés sont orthorhombiques et appartiennent au groupe spatial  $P2_1nb$ ; le nombre d'unités formulaires par maille est  $Z = 4$  (le doublage des fréquences laser nous a obligés à choisir ce groupe spatial pour tous les cristaux, alors que nous avions précédemment décrit le trihydrate au rubidium dans le groupe  $Pmnb$ ). Les paramètres des divers cristaux sont mentionnés dans le Tableau I.

L'examen de ce tableau nous conduit aux remarques suivantes:

(1) Les paramètres des mailles élémentaires des composés anhydres sont pratiquement invariants quel que soit l'alcalin engagé dans la structure.

(2) Pour les cristaux hydratés, les paramètres  $|a|$  et  $|c|$ , caractéristiques de l'enchaînement des octaèdres ( $\text{Nb}-\text{O}_6$ ) formant la charpente structurale, varient très peu en fonction de la nature des alcalins et du degré d'hydratation cependant que le paramètre  $|b|$ , qui dépend des distances interfoliaires, croît fortement en fonction de la taille du cation et du nombre de molécules d'eau s'intercalant entre les feuillets. Un calcul simple permet de déterminer pour

TABLEAU I  
DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES DES DIVERS CRISTAUX SYNTHÉTISÉS

$A_4$		$xH_2O \rightarrow$		
		Anhydre	$3H_2O$	$5H_2O$
$K_4$	↓	$a = 7,83 \pm 0,03 \text{ \AA}$	$a = 7,78 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$a = 7,83 \pm 0,01 \text{ \AA}$
		$b = 33,21 \pm 0,10$		
		$c = 6,46 \pm 0,03$	$c = 6,46 \pm 0,02$	$c = 6,57 \pm 0,01$
		$V = 1.679,8 \text{ \AA}^3$	$V = 1.889,7 \text{ \AA}^3$	$V = 2.009,4 \text{ \AA}^3$
		$d_{th} = 3,88$	$d_{th} = 3,64$	$d_{th} = 4,05$
$Rb_4$		$a = 7,79 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$a = 7,90 \pm 0,03 \text{ \AA}$	$a = 7,80 \pm 0,03 \text{ \AA}$
		$b = 33,19 \pm 0,06$		
		$c = 6,50 \pm 0,02$	$c = 6,55 \pm 0,03$	$c = 6,50 \pm 0,03$
		$V = 1.680,6 \text{ \AA}^3$	$V = 2.124,1 \text{ \AA}^3$	$V = 1.948,4 \text{ \AA}^3$
		$d_{th} = 4,63$	$d_{th} = 4,42$	$d_{th} = 3,85$
$Cs_4$			$a = 7,84 \pm 0,04 \text{ \AA}$	$a = 7,84 \pm 0,04 \text{ \AA}$
			$c = 6,50 \pm 0,04$	$c = 6,50 \pm 0,04$
			$V = 2.127 \text{ \AA}^3$	$V = 2.127 \text{ \AA}^3$
			$d_{th} = 3,64$	$d_{th} = 3,64$
$K_2Rb_2$			$a = 7,84 \pm 0,04 \text{ \AA}$	$a = 7,84 \pm 0,04 \text{ \AA}$
			$c = 6,50 \pm 0,04$	$c = 6,50 \pm 0,04$
			$V = 2.127 \text{ \AA}^3$	$V = 2.127 \text{ \AA}^3$
			$d_{th} = 3,64$	$d_{th} = 3,64$

chaque composé trihydraté le volume moyen nécessaire à l'insertion d'une molécule d'eau dans l'espace structural, compte-tenu de la nature de l'alcalin; ces volumes sont respectivement pour les corps au K, Rb, Cs et (K,Rb): 17,49–27,40–37,01 et 22,38  $\text{\AA}^3$ ; le même calcul effectué pour le composé pentahydraté donne  $V_{H_2O} = 22,38 \text{ \AA}^3$ , exactement le même valeur que pour le composé mixte trihydraté, ce qui apporte une confirmation au fait que l'hydratation maximale constatée pour le composé mixte (K, Rb) correspond bien à cinq molécules d'eau.

(d) *Influence du Rapport Atomique des Deux Alcalins dans les Composés Mixtes Trihydratés*

Après obtention du composé de type  $C_1$  (K/Rb = 2/2), nous avons synthétisé des

corps correspondant aux rapports  $C_2$  (K/Rb = 1/3) et  $C_3$  (K/Rb = 3/1). L'examen aux rayons X de ces cristaux que nous avons auparavant laissé s'hydrater à l'air libre, révèle que le composé  $C_2$  a les mêmes paramètres que le trihydrate au Rb alors que  $C_3$  présente les mêmes caractéristiques que le trihydrate au K; ainsi, quand on modifie la nature d'un des quatre alcalins cristallographiquement indépendants, celui-ci se fixe à l'intérieur du feuillet, ce qui n'entraîne aucune modification du paramètre  $|b|$ ; mais quand on modifie la nature d'un deuxième alcalin (composé  $C_1$ ), celui-ci s'insère dans l'espace interfoliaire puisqu'on observe alors une variation du paramètre  $|b|$  dont la valeur est approximativement la moyenne arithmétique des nombres correspondant aux deux formes simples.

Ainsi, pour l'ensemble de ces corps, le

paramètre  $|b|$  de chaque forme hydratée révèle en plus du nombre de molécules d'eau, la nature des seuls cations interfoliaires.

### III. Etude Structurale du Composé Anhydre au Potassium

#### (a) Données Expérimentales

Nous avons rencontré les mêmes difficultés que lors de l'étude du trihydrate au rubidium (1), la mauvaise qualité des cristaux nous ayant encore obligées à renoncer à l'utilisation d'un diffractomètre automatique. Les intensités diffractées ont été mesurées sur des films enregistrés en équi-inclinaison sur chambre intégrante de Weissenberg (18 films ont été ainsi obtenus); mais cette fois-ci, seule l'estimation visuelle était possible à cause de la présence sur les spectres, de réflexions parasites dues à l'apparition progressive de la forme trihydratée; 1401 réflexions indépendantes non nulles ont été ainsi collectées mais à partir de deux cristaux; ce fait, ainsi que l'altération progressive de ces deux cristaux, ont rendu nécessaire, pour chaque strate de Weissenberg, le calcul d'une correction statistique dont le but est de minimiser globalement l'ensemble des erreurs systématiques entachant les  $I_{obs}$ .

#### (b) Détermination de la Structure et Affinement

Le travail a été conduit de façon classique:

—l'étude de la fonction de Patterson a révélé les coordonnées approximatives des atomes de Nb;

—des séries de Fourier, calculées à partir de ces positions, ont mis en évidence les atomes de K;

—après affinement des positions cationiques, des séries-différences ont permis de localiser les atomes d'oxygène.

Les coordonnées atomiques ainsi déterminées ont été affinées par moindres-carrés

en tenant compte de la dispersion anormale pour le niobium. Les facteurs de température isotropes individuels ont également été affinés. Au cours d'une seconde série d'itérations, les coefficients d'anisotropie thermique des atomes lourds ont été calculés. Après le dernier affinement effectué sans pondération, on aboutit à un facteur  $R = 0,147$  pour les 1401 réflexions non nulles.

Les résultats sont consignés dans le Tableau II.

#### (c) Description de la Structure et Comparaison avec Celle du Trihydrate au Rubidium

Le Tableau III indique l'entourage des cations, avec les distances cation-oxygène correspondantes et la distance moyenne pour chaque polyèdre de coordination.

Sur les Figs. 1a et b sont représentées schématiquement les projections des deux structures sur leur plan (100).

La comparaison de ces figures montre immédiatement que les feuillets se présentent de façon identique dans les deux cas: les seuls changements concernent les espaces interfoliaires; on note en particulier que l'épaisseur du feuillet en tant que tel constitue un invariant de ce type structural; on remarque corrélativement, en comparant les distances calculées pour les deux structures, qu'on trouve dans les deux cas, deux types de coordinence (8 et 9) pour les deux alcalins cristallographiquement indépendants enfermés à l'intérieur de chaque feuillet.

La cohésion interfoliaire dans le composé anhydre, résulte des liaisons que les alcalins de type  $K_3$  et  $K_4$  forment avec les atomes d'oxygène de deux feuillets consécutifs:

— $K_3$  fortement lié à un feuillet par huit liaisons (de 2,74 à 3,21 Å) (Tableau III), se rattache au feuillet voisin par une neuvième liaison, notablement plus forte que les précédentes:  $K_3-O'_{11} = 2,61$  Å;

TABLEAU II

NIOBATE DE POTASSIUM ANHYDRE: COORDONNÉES ATOMIQUES ( $\times 10^4$ ) AVEC LEURS ÉCARTS-TYPES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPE (ISOTROPE ÉQUIVALENT POUR LES ATOMES DE NIOBIUM)

Atomes	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
Nb(1)	0(0)	1741(3)	2017(11)	2,1
Nb(2)	78(7)	8259(2)	7941(9)	0,7
Nb(3)	-11(11)	1252(2)	7558(10)	1,1
Nb(4)	147(10)	8728(2)	2325(11)	1,7
Nb(5)	2617(11)	954(1)	1369(6)	1,3
Nb(6)	2614(11)	499(1)	6802(6)	1,6
K(1)	2484(18)	2209(2)	6511(13)	0,7
K(2)	7509(28)	2177(3)	6453(16)	1,6
K(3)	7499(26)	819(3)	3339(16)	1,4
K(4)	7542(34)	214(3)	7948(17)	1,9
O(1)	431(89)	2219(20)	2783(117)	3,2
O'(1)	4862(73)	2279(15)	2786(88)	1,7
O(2)	131(34)	1445(7)	4976(50)	0.
O'(2)	5189(40)	1536(9)	5162(59)	0,5
O(3)	228(32)	680(9)	6711(49)	0.
O'(3)	5142(73)	683(17)	7100(89)	3,0
O(4)	53(41)	1783(8)	9048(56)	0,4
O'(4)	5091(82)	1902(15)	9157(105)	3,6
O(5)	189(35)	1099(8)	918(53)	0.
O'(5)	4885(73)	1026(15)	729(87)	2,8
O(6)	2599(58)	1209(7)	8112(41)	0,4
O(7)	7567(75)	1169(10)	7814(63)	2,4
O(8)	2354(68)	426(11)	9830(65)	2,4
O(9)	7500(103)	1676(9)	2327(56)	1,9
O(10)	2390(60)	1561(8)	2230(46)	0,9
O(11)	2758(62)	9960(10)	6252(64)	2,4
O(12)	2780(30)	737(7)	3874(40)	0.

—K<sub>4</sub> lié au premier feuillet par trois liaisons, se rattache au deuxième feuillet par deux liaisons, acceptant ainsi une coordination cinq assez inhabituelle pour les alcalins.

Lors de l'hydratation, l'alcalin de type A<sub>3</sub> encastré entre les deux lignes d'octaédres formant créneau sur le premier feuillet, reste lié—mais par quatre liaisons seulement—au plan d'octaédres de ce feuillet; la rupture se produit au niveau de l'unique liaison (A<sub>3</sub>-O'<sub>11</sub>) qui rattachait cet alcalin à la rangée d'octaédres formant créneau sur le second feuillet (Fig. 1a). De ce fait, O'<sub>11</sub>

qui n'est relié qu'à un seul atome de niobium (Nb<sub>6</sub>), se trouve—à cause du bilan des valences de liaisons—devoir conserver sa liaison avec l'alcalin de type A<sub>4</sub> qui ainsi reste fortement ancré à ce feuillet par les atomes O'<sub>11</sub> et O'<sub>8</sub>; A<sub>4</sub> doit rompre alors les trois liaisons qui le rattachaient aux atomes O<sub>3</sub>, O'<sub>3</sub> et O<sub>7</sub> de l'autre feuillet. Le calcul de la somme  $\sum_c v$  des valences de liaisons émanant des cations et aboutissant à un atome d'oxygène a été effectué selon la méthode de Donnay et Allmann (4) pour le composé anhydre: les résultats obtenus permettent d'expliquer la rupture, à ce niveau, des liaisons interfoliaires, les atomes O<sub>3</sub> et O'<sub>3</sub> étant tous deux également et anormalement chargés ( $\sum_c v = 2,257$  dans les deux cas).

TABLEAU III

K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>: DISTANCES CATIONS-ANIONS (EN Å) ET DISTANCE MOYENNE CALCULÉE POUR CHAQUE POLYÈDRE ( $\sigma = 0,04$  Å)

Nb(1)-O(1)	1,70	Nb(2)-O'(1)	1,85	Nb(3)-O(2)	1,79
-O(4)	1,93	-O(9)	1,92	-O(7)	1,92
-O(10)	1,97	-O'(4)	1,95	-O(3)	1,99
-O(9)	1,98	-O'(2)	2,12	-O(4)	2,01
-O(2)	2,16	-O(10)	2,19	-O(6)	2,08
-O(3)	2,25	-O'(5)	2,53	-O(5)	2,24
(Nb(1)-O)	2,00	(Nb(2)-O)	2,09	(Nb(3)-O)	2,00
Nb(4)-O'(2)	1,85	Nb(5)-O(12)	1,78	Nb(6)-O(11)	1,83
-O(7)	1,93	-O'(5)	1,84	-O(3)	1,96
-O'(3)	1,99	-O(5)	1,98	-O(8)	1,99
-O(6)	2,03	-O(8)	2,03	-O(12)	2,06
-O'(5)	2,15	-O(10)	2,10	-O'(3)	2,08
-O'(4)	2,30	-O(6)	2,27	-O(6)	2,51
(Nb(4)-O)	2,04	(Nb(5)-O)	2,00	(Nb(6)-O)	2,07
K(1)-O'(1)	2,79	K(2)-O'(1)	2,72	K(3)-O(11)	2,61
-O'(4)	2,85	-O(1)	2,72	-O'(5)	2,74
-O(4)	2,88	-O'(4)	2,74	-O(5)	2,79
-O(1)	2,90	-O(4)	2,91	-O(9)	2,92
-O'(1)	3,06	-O'(2)	2,92	-O'(3)	3,09
-O(1)	3,10	-O(9)	3,15	-O(3)	3,09
-O'(2)	3,20	-O'(1)	3,17	-O(2)	3,11
-O(2)	3,29	-O(1)	3,30	-O(7)	3,12
		-O(2)	3,32	-O'(2)	3,21
(K(1)-O)	3,10	(K(2)-O)	2,99	(K(3)-O)	2,97
K(4)-O'(3)	2,50				
-O(8)	2,57				
-O(3)	2,73				
-O(11)	2,79				
-O(7)	3,17				
(K(4)-O)	2,75				

Pour permettre l'insertion des molécules d'eau, les feuillets s'écartent selon la direction matérialisée par le vecteur de glissement  $G$  (Fig. 1b) contenu dans le plan (100) et sensiblement parallèle au plan cristallographique (03 $\bar{1}$ ). Nous avons vu déjà que dès le premier stade de l'hydratation, trois molécules d'eau pénètrent entre chaque

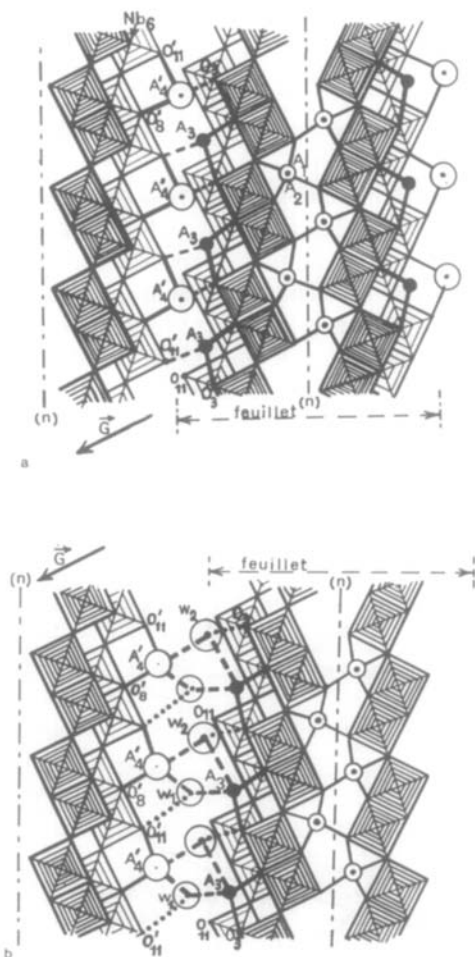


FIG. 1. Schéma comparatif des trois types structuraux (composés anhydre, trihydraté et pentahydraté) illustrant le mécanisme d'hydratation. (a) Anhydre. —: Liaisons permanentes (jamais rompues lors des hydratations successives); ---: liaisons qui seront rompues lors de la formation du trihydrate. (b) Trihydrate et (c) Pentahydrate. —: Liaisons permanentes; ---: liaisons cation-H<sub>2</sub>O; ···: liaisons hydrogène.

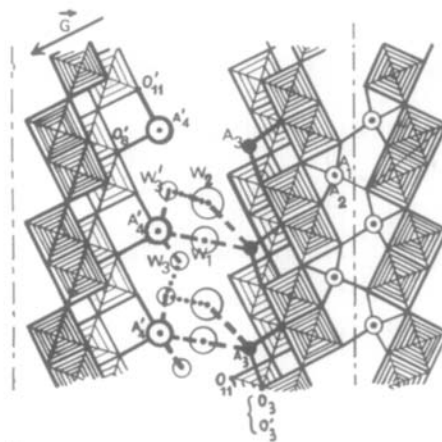
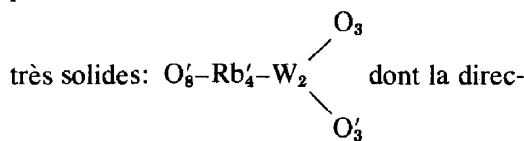


FIG. 1—Continued.

feuillelet; la molécule de type  $W_2$  liée fortement à  $Rb_4$  (2,84 Å) et plus faiblement à  $Rb_3$  (3,32 Å) crée avec  $O_3$  et  $O_5$  deux liaisons hydrogène fortes (2,79 Å) (Fig. 2); ainsi apparaît un réseau de liaisons interfoliaires



#### IV. Verification de l'Hypothèse du Mécanisme D'Hydratation

La comparaison des structures anhydre et trihydratée nous a permis de formuler l'hypothèse suivante: lors de l'hydratation

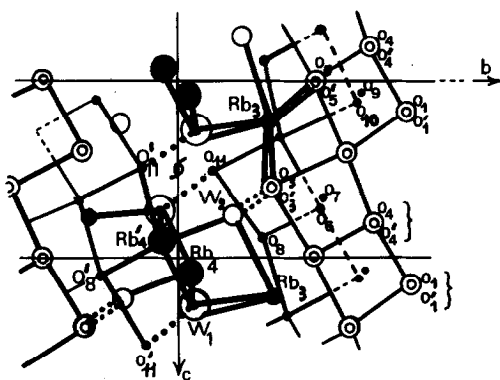


FIG. 2. Trihydrate au rubidium: projection sur le plan (100), mettant en évidence les coordinences des alcalins fixés aux parois externes des feuillets et les environnements des molécules d'eau.

d'un cristal, la rupture des liaisons interfoliaires se fait de telle sorte que  $A_3$  reste fixé au plan d'octaèdres du feuillet (octaèdres représentés avec des hachures serrées sur les Figs. 1a, b, c) et  $A_4$  à la ligne d'octaèdres formant créneau sur le feuillet; les feuillets s'écartent alors selon un vecteur de glissement  $G$  dont la direction correspond sensiblement au vecteur  $[01\bar{3}]$  du réseau direct.

Cette hypothèse a été vérifiée par l'étude du composé mixte  $K_2Rb_2Nb_6O_{17} \cdot 5H_2O$ . Ce corps s'avérant très instable en raison de la réapparition de la forme trihydratée, il n'a été possible que de mesurer visuellement les intensités des 289 réflexions  $0kl$ . L'étude de la structure permet pourtant de localiser tous les atomes sur la projection de Fourier, même les molécules d'eau. Une vue schématisée en est donnée sur la Fig. 1c et les distances qui en découlent sont satisfaisantes.

Les affinements montrent d'autre part que la meilleure convergence est obtenue quand le rubidium se trouve dans les positions  $A_1$  et  $A_3$  et le potassium dans les sites  $A_2$  et  $A_4$ .

La Fig. 3 met en évidence la coordination 10 du site  $A_4$ , qui est le plus perturbé lors des hydratations, et les environnements des

molécules d'eau. On remarque que les atomes  $O_3$ ,  $O'_3$  et  $O_{11}$ , auxquels aboutissaient des liaisons interfoliaires dans le composé anhydre et des liaisons hydrogène dans le composé trihydraté (Figs. 1a et 2) ne sont plus liés qu'à un alcalin et à  $Nb_6$  (Fig. 3). Le déficit de charge qui en découle est compensé par une augmentation de la distance  $Nb_6-O_6$  qui, devenant supérieure à 2,55 Å, tend à abaisser à 5 la coordinence du niobium.

## V. Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus permet d'expliquer les constatations initiales concernant cette famille de niobates alcalins:

—pour les cristaux anhydres, il est logique que l'ion le plus petit—le potassium—soit celui qui s'accommode le mieux d'une coordinence 5:  $K_4Nb_6O_{17}$  est en effet le composé qui, dans l'air, résiste le plus longtemps à l'hydratation.

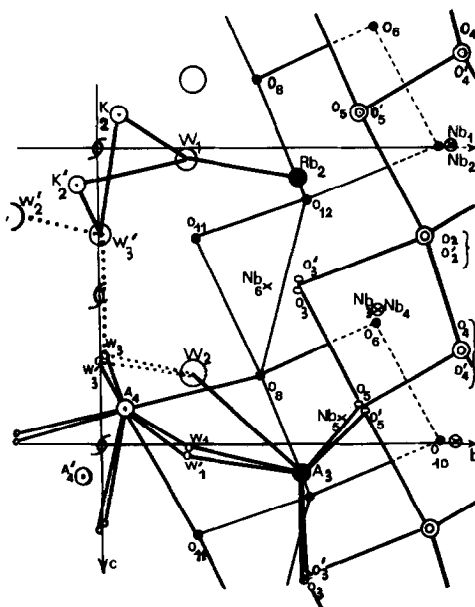


FIG. 3. Pentahydrate mixte:  $K_2Rb_2Nb_6O_{17} \cdot 5H_2O$ —environnement des alcalins  $A_3$ ,  $A_4$  et des molécules d'eau  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $W_3$ .

—la formation spontanée et la stabilité du trihydrate s'expliquent d'une part par l'établissement de la même coordinence—7— autour des alcalins interfoliaires et d'autre part par la création de liaisons hydrogène permettant l'ancrage des molécules d'eau directement sur les feuillets et assurant, en outre, la neutralité électrique des "points sensibles" de la structure:  $O_3$ ,  $O'_3$  et  $O_{11}$ . L'insertion des molécules d'eau entre le site  $A_4$  et les atomes d'oxygène  $O_3$  et  $O'_3$  initialement trop chargés provoque donc l'écartement des feuillets et il est caractéristique que leur déplacement s'effectue selon un vecteur de glissement dirigé suivant la bissectrice de l'angle  $O_3-A_4-O'_3$ .

—enfin, dans le cas des cristaux mixtes

Rb–K, on peut comprendre l'apparition de la forme pentahydratée en considérant que la présence du rubidium affaiblit les liaisons interfoliaires que forme l'ion potassium, plus petit, avec l'oxygène, ce qui favorise l'insertion de nouvelles molécules d'eau.

#### Références

1. M. GASPERIN ET M. T. LE BIHAN, *J. Solid State chem.*, **33**, 83–89 (1980).
2. K. NASSAU, J. W. SHIEVER, ET J. L. BERNSTEIN, *J. Electrochem. Soc.* **116**, 348–353 (1968).
3. M. KESTIGIAN, F. D. LEIPZIGER, J. R. CARTER, ET F. G. GARABEDIAN, *J. Amer. Ceram. Soc.* **49**, 517 (1966).
4. G. DONNAY ET R. ALLMANN, *Amer. Mineral.* **55**, 1003 (1970).