

## Synthèse de quelques oxydes mixtes de type $A^{6+}B_2^{3+}O_6$ en milieu hydrothermal sous très haute pression

A. COLLOMB, J. J. CAPPONI, M. GONDRAND, ET  
J. C. JOUBERT

*Laboratoire de Cristallographie, C.N.R.S., 166 X, 38042 Grenoble Cedex, France*

Received July 9, 1977

Transition metal uranates  $UB_2O_6$  ( $B = Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, (Mn^{4+} + Ni^{2+})/2$ ) and  $MoCr_2O_6$  have been prepared under high-pressure and high-temperature conditions (40 kbar, 600°C). The structures of the uranate compounds are of  $PbSb_2O_6$  type except the manganese one which is slightly distorted with a monoclinic symmetry. The structure of  $MoCr_2O_6$  is of the trirutile type.

### Introduction

Durant ces dernières années, nous avons développé une technique de synthèse de matériaux inorganiques dans des conditions de haute température et de haute pression (1, 2). Cette technique permet de préparer des phases "haute pression", métastables dans les conditions normales; elle est très utile, également, pour synthétiser des phases stables à la pression ordinaire qui sont difficiles à obtenir par simple calcination du mélange des constituants. De plus, il est assez fréquent d'obtenir à haute pression des monocristaux dans des cas difficiles où les méthodes classiques ne semblent pas donner des résultats satisfaisants. Ceci semble dû à la présence d'eau qui même à l'état de traces favorise la croissance des monocristaux. Nous avons utilisé cette méthode pour préparer des uranates de formule  $U^{6+}B_2^{3+}O_6$  qui se forment difficilement à la pression ordinaire par suite de la réduction, dès 300°C, de l'oxyde d'uranium  $UO_3$ . Un certain nombre de composés  $UB_2O_6$  sont déjà connus:  $URh_2O_6$  (3) de structure trirutile,  $UV_2O_6$  (4) et  $UCr_2O_6$  (5, 6) de structure  $PbSb_2O_6$ .

Cet article décrit les conditions de préparation de  $UCr_2O_6$  ainsi que la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés de formule  $UFe_2O_6$ ,  $UMn_2O_6$ ,  $UMnNiO_6$  et  $MoCr_2O_6$ .

### Partie expérimentale et résultats

Les préparations sont effectuées dans un appareil de type Belt (7) par frittage du mélange des oxydes à haute pression et haute température. Les phases formées par la réaction subissent une trempe brusque avant d'être ramenées à la pression ordinaire. Dans de telles conditions, les poudres obtenues sont bien cristallisées. Pour la préparation de monocristaux, nous avons utilisé la synthèse hydrothermale à très haute pression: l'eau est utilisée comme agent de minéralisation et de croissance cristalline. Un refroidissement lent favorise la croissance des cristaux. Pour stabiliser la valence 6 de l'uranium dans les conditions expérimentales (40 kbar, 600°C), il est nécessaire de maintenir une pression élevée d'oxygène à l'intérieur de la capsule. On réalise ceci soit en ajoutant du chlorate de potassium

TABLEAU I  
CONDITIONS EXPERIMENTALES ET PHASES OBTENUES<sup>a</sup>

Phases de départ	T <sup>re</sup> (°C)	P (kbar)	Oxydant	Phases obtenues
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + UO <sub>3</sub>	600	30	KClO <sub>3</sub>	UCr <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + UO <sub>3</sub>	600	30	KClO <sub>3</sub>	U <sub>3</sub> FeO <sub>10</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + UO <sub>2</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + UO <sub>3</sub>	800	40	NO <sub>3</sub> H	UFe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + (*)
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + UO <sub>3</sub>	800	50	KClO <sub>3</sub>	UMn <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
MnNiO <sub>3</sub> + UO <sub>3</sub>	600	40	NO <sub>3</sub> H	UMnNiO <sub>6</sub> + UMnO <sub>4</sub> (*) + UNiO <sub>4</sub> (*)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MoO <sub>3</sub>	900	50		MoCr <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MoO <sub>3</sub>	900	50		MoFeO <sub>4</sub> (**) + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MoO <sub>3</sub>	900	50	NO <sub>3</sub> H	MoFeO <sub>4</sub> (**) + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MoO <sub>3</sub>	900	50		MoMnO <sub>4</sub> (**) + MnO <sub>2</sub>

<sup>a</sup> (\*) Impuretés en faible quantité; (\*\*) Phase haute pression (8, 9).

en proportion  $\frac{1}{10}$  du mélange stoechiométrique (UO<sub>3</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), soit en ajoutant quelques gouttes d'acide nitrique à 63% NO<sub>3</sub>H dans le cas de UO<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le Tableau I indique les phases de départ, les conditions expérimentales et les composés qui ont été identifiés par rayons X à l'aide d'une chambre de Guinier.

Dans le cas de UCr<sub>2</sub>O<sub>6</sub> des monocristaux ont été obtenus de la façon suivante: on introduit quelques gouttes d'eau en même temps que le mélange d'oxydes dans le container. Celui-ci est ensuite porté pendant une heure à 40 kbar et 600°C. En gardant la pression constante, on fait décroître la température de 50°C en une heure puis on coupe le courant de chauffage et on ramène lentement la pression à sa valeur normale. La préparation de cristaux de UCr<sub>2</sub>O<sub>6</sub> est reproductible. Ces cristaux ont la face pinacoïdale (001) bien développée, elle est en combinaison avec des faces de pyramide hexagonale (101), nous donnons une photo des cristaux (cf. Fig. 1). Un cristal de 1 mm<sup>3</sup>, non maclé a été analysé aux neutrons sur un diffractomètre automatique ce qui a permis de préciser le groupe d'espace  $P\bar{3}1m$  et d'affiner les paramètres structuraux (6).

La synthèse de UFe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (cf. Tableau I) a été réalisée en milieu nitrique. UFe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> est isotype

de UCr<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Dans le Tableau II, nous indiquons la valeur des paramètres de maille et les distances interréticulaires.

Lors de la synthèse de UMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> des monocristaux ( $\approx 0,5$  mm<sup>3</sup>) ont été obtenus mais maclés pour la plupart. Le cliché de diffraction des rayons X sur poudre présente des analogies avec celui de UCr<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, cependant la plupart des raies sont dédoublées. La déformation du réseau cristallin est probablement due à l'effet Jahn-Teller de l'ion Mn<sup>3+</sup>. Toutes les raies peuvent être indexées en choisissant une maille monoclinique (cf. Tableau III). Cette maille est obtenue par une légère



FIG. 1. Monocristal de UCr<sub>2</sub>O<sub>6</sub> obtenu sous très haute pression (40 kbar). Grossissement 50.

TABLEAU II  
INDEXATION DE  $UFe_2O_6^a$

$hkl$	$I_{obs}^b$	$d_{obs}$	$d_{cal}$
001	f	4.69	4.69
100	F	4.369	4.361
101	FF	3.197	3.192
110	F	2.519	2.520
002	f	2.345	2.345
111	m	2.218	2.219
200	m	2.181	2.181
102	m	2.067	2.065
201	F	1.978	1.978
112	F	1.715	1.716
210	m	1.648	1.649
202	m	1.597	1.596
003			1.564
211	m	1.555	1.555
103	m	1.472	1.474
300	m	1.454	1.453

<sup>a</sup>  $a = 5.040 \pm 0.001$ ;  $c = 4.692 \pm 0.001$ .

<sup>b</sup> FF: très fort; F: fort; m: moyen; f: faible.

déformation de la maille orthohexagonale déduite de celle des composés précédents. Un monocristal, orienté suivant l'axe  $c$  a été étudié au moyen d'une chambre de précession. Les groupes d'espace possibles sont  $C2/m$ ,  $C2$  ou  $Cm$ .

Le manganèse à l'état tétravalent et le nickel bivalent présentent la même configuration électronique que le chrome trivalent ce qui suggère la possibilité d'existence d'un uranate mixte de formule  $U^{6+}Mn^{4+}Ni^{2+}O_6$ . Un mélange stoechiométrique ( $UO_3 + MnNiO_3$ ) a été soumis aux conditions expérimentales du Tableau I. Un certain pourcentage ( $\approx 20\%$ ) de  $U^{6+}Mn^{2+}O_4$  s'est formé en même temps que le composé recherché.  $UMnNiO_6$  est isotype de  $U^{6+}Cr_2^{3+}O_6$ , les paramètres de maille sont très voisins (cf. Tableau IV). Cette isotypie confirme la formule supposée  $U^{6+}Mn^{4+}Ni^{2+}O_6$ : en effet, U est vraisemblablement à la valence 6+, la taille de  $U^{6+}$ , inférieure à celle de  $U^{5+}$  est mieux adaptée au site octaédrique de l'empilement compact formé par les ions oxygène,  $Mn^{4+}$  est stable en présence de  $Ni^{2+}$  (puisque le composé  $Mn^{4+}Ni^{2+}O_3$  existe). Par

TABLEAU III  
INDEXATION DE  $UMn_2O_6^a$

$hkl$	$I_{obs}$	$d_{obs}$	$d_{cal}$
001	f	4.74	4.72
110	F	4.34	4.34
020	f	4.3	4.32
11 $\bar{1}$	FF	3.21	3.21
021	F	3.19	{3.19
111			{3.19
200	F	2.508	2.509
130	f	2.500	2.500
002	f	2.364	2.362
20 $\bar{1}$	m	2.216	{2.221
13 $\bar{1}$			{2.213
201	f	2.208	2.210
131	f	2.204	2.207
220	F	2.171	2.170
040	F	2.166	2.163
11 $\bar{2}$	m	2.082	2.080
022			{2.073
112			{2.070
22 $\bar{1}$	F	1.976	1.976
221	m	1.966	{1.968
041	m		{1.967
20 $\bar{2}$	F	1.724	1.725
13 $\bar{2}$	m	1.718	1.720
202	f	1.712	{1.714
132			{1.714
310	m	1.640	1.642
240	m	1.638	{1.638
150			{1.636
22 $\bar{2}$	f	1.601	1.602
042	f	1.594	{1.595
222			{1.595

<sup>a</sup>  $a = 5.018 \pm 0.002 \text{ \AA} \approx a_{Hex}$ ;  $b = 8.653 \pm 0.004 \text{ \AA} \approx a_{Hex} \cdot 3^{1/2}$ ;  $c = 4.785 \pm 0.002 \text{ \AA} = c_{Hex}$ ;  $\beta = 90^\circ 36' \pm 0.003 \text{ \AA}$ .

contre la formule  $U^{6+}Mn^{3+}Ni^{3+}O_6$  est improbable car le composé présenterait vraisemblablement une déformation du type de celle observée pour  $UMn_2O_6$  ce qui n'est pas le cas. Les distances interréticulaires sont répertoriées dans le Tableau IV. Etant donné le grand pouvoir diffusant de l'uranium, il n'a pas été possible de détecter des raies de surstructure traduisant un ordre entre  $Mn^{4+}$  et  $Ni^{2+}$ : un tel ordre a été observé dans le composé  $LaCrTeO_6$  (10).

TABLEAU IV  
INDEXATION DE  $UMnNiO_6^a$

<i>h k l</i>	<i>I</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>cal</sub>
0 0 1	f	4.65	4.66
1 0 0	F	4.347	4.344
1 0 1	FF	3.177	3.176
1 1 0	F	2.507	2.508
0 0 2	f	2.327	2.328
1 1 1	m	2.208	2.208
2 0 0	m	2.173	2.172
1 0 2	m	2.051	2.052
2 0 1	F	1.968	1.968
1 1 2	F	1.706	1.706
2 1 0	m	1.640	1.642
2 0 2	m	1.589	1.588
0 0 3	f	1.550	1.552
1 0 3	m	1.463	1.462
3 0 0	m	1.449	1.448

<sup>a</sup>  $a = 5.017 \pm 0.001$ ;  $c = 4.656 \pm 0.001$ .

Dans le cas des molybdates, seul le composé  $MoCr_2O_6$  a pu être synthétisé par la méthode précédemment décrite. Les tentatives de préparation de  $MoFe_2O_6$  et  $MoMn_2O_6$  se sont soldées par un échec dû à une réduction de l'ion trivalent même en présence d'oxydant (cf. Tableau I)  $MoCr_2O_6$  est de type trirutile. Les paramètres cristallins et les distances inter-réticulaires sont répertoriées dans le Tableau V.

TABLEAU V  
INDEXATION DE  $MoCr_2O_6^a$

<i>h k l</i>	<i>I</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>cal</sub>
0 0 2	f	4.420	4.420
1 0 1	m	4.087	4.070
1 1 0	F	3.250	2.246
1 1 2	m	2.618	2.616
1 0 3	F	2.482	2.480
2 0 0	m	2.294	2.294
1 1 3	m	2.183	2.182
2 0 2	m	2.037	2.036
2 1 1		2.003	1.998
1 1 4	f	1.825	1.827
2 1 3	F	1.684	1.684
2 2 0	F	1.622	1.622

<sup>a</sup>  $a = 4.594 \pm 0.001$  Å;  $c = 8.844 \pm 0.001$  Å.

## Discussion

Ces composés ne semblent pas être des phases métastables à la pression ordinaire. Des études de stabilité thermique ont été effectuées sur  $UCr_2O_6$  et  $MoCr_2O_6$  qui peuvent être chauffés sous argon à 700°C sans dommage.

Deux types de structure ont été trouvés pour ces composés: la structure type  $PbSb_2O_6$  (ou  $UCr_2O_6$ ) et la structure trirutile. Un troisième type était possible:  $\alpha-PbO_2$  ou une de ses surstructures (columbite et tri- $\alpha-PbO_2$  (14)). Toutes ces structures sont caractérisées par un empilement hexagonal compact d'ions oxygène peu déformé pour  $UCr_2O_6$  et la structure rutile beaucoup plus déformée pour  $\alpha-PbO_2$ .

Dans la structure  $UCr_2O_6$ , la symétrie ponctuelle de  $U^{6+}$  (cation *A*) est  $\bar{3}m$ , celle de  $Cr^{3+}$  (cation *B*) est 32 ce qui conduit à des octaédres  $UO_6$  et  $CrO_6$  très peu déformés. Ce type de structure semble apparaître pour un composé  $A^{x+}B_2^{y+}O_6$  ( $x + 2y = 12$ ), lorsque deux conditions sont réunies: d'une part lorsque les cations *B* ont une préférence très marquée pour les sites octaédriques très réguliers, en particulier à cause de leur configuration électronique; c'est le cas par exemple des cations  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Sn^{4+}Sb^{5+}$ ,  $Te^{6+}$ , d'autre part lorsque la taille de l'ion *A* est très supérieure à celle de l'ion *B*. Ainsi peut-on interpréter l'isotypie de  $UCr_2O_6$ ,  $UMnNiO_6$ ,  $LaTeCrO_6$  (10),  $PbSb_2O_6$  (11),  $CoAs_2O_6$  (11). Si le rayon de *A* est de l'ordre de celui de *B* ou même plus petit et si *A* (ou *B*) n'accepte que des voisinages octaédriques réguliers alors la structure trirutile devient plus favorable:  $URh_2O_6$  (3),  $MoCr_2O_6$ ,  $ReCr_2O_6$  (12),  $WCr_2O_6$  (13),  $NiSb_2O_6$ ,  $ZnSb_2O_6$  (11),  $TeAl_2O_6$ ,  $TeFe_2O_6$  (15) présentent effectivement la structure trirutile. La règle précédente est applicable si la charge totale,  $2y$ , des cations en site *B* est égale à la charge *x* des cations en site *A*; par contre si  $2y$  est très supérieur à *x* (cas des niobates, tantalates, stanates), alors le cation en site *B* impose sa structure (16). Ainsi  $Ni^{2+}Nb_2O_6$ ,  $Ni^{2+}V_2O_6$ ,

présentent la structure columbite dans laquelle l'un des sites octaédriques, très distordu, convient parfaitement à des cations tels que  $Nb^{5+}$  et  $V^{5+}$ .

### References

1. J. J. CAPPONI, Thèse Grenoble, C.N.R.S., AO 9139 (1973).
2. J. CHENAVAS, J. J. CAPPONI, J. C. JOUBERT, ET M. MAREZIO, in "Proceedings of the 4th International Conference on High Pressure, Kyoto, 1974," p. 172.
3. J. OMALY ET J. P. BADAUD, *C.R. Acad. Sci. (C)* **275**, 371 (1972).
4. L. M. KOVBA, *Radiokemy* **13**, 6, 791 (1971).
5. H. R. HOEKSTRA ET S. SIEGEL, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 2867 (1971).
6. A. COLLOMB, M. GONDRAND, M. S. LEHMANN, J. J. CAPPONI, ET J. C. JOUBERT, *J. Solid State Chem.* **16**, 41 (1976).
7. M. CONTRE, French patent: Dispositif pour engendrer de très hautes pressions au sein d'un solide, Commissariat à l'Energie Atomique (France), 1-457690, 23-9-65, 26-9-66.
8. A. W. SLEIGHT *et al.*, *Inorg. Chem.* **7**, 1093 (1968).
9. A. P. YOUNG ET C. M. SCHWARTZ, *Science* **14**, 348 (1963).
10. H. M. KASPER, *Mater. Res. Bull.* **4**, 33 (1969).
11. R. W. WYCKOFF, "Crystal Structures," Vol. 3, Wiley, New York (1968).
12. A. W. SLEIGHT, *Inorg. Chem.* **14**, 3, 597 (1975).
13. G. BAYER, *J. Amer. Ceram. Soc.* **43**, 495 (1960).
14. J. SENEGAS ET J. GALY, *J. Solid State Chem.* **10**, 5 (1974).
15. G. BAYER, *Ber. Deut. Keram. Ges.* **39**, 535 (1962).
16. M. GONDRAND, A. COLLOMB, J. C. JOUBERT ET R. D. SHANNON, *J. Solid State Chem.* **11**, 1 (1974).