

Nouveaux échangeurs cationiques avec une structure à tunnels entrecroisés: les niobates et tantalates $A_{10}M_{29.2}O_{78}$ et $A_{10}M_{29.2}O_{78} \cdot 10H_2O$

CLAUDE MICHEL, ANNICK GUYOMARC'H, ET BERNARD RAVEAU

Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide, Laboratoire Associé au C.N.R.S. n° 251, Université de Caen, 14032 Caen Cedex, France

Received November 2, 1977; in revised form January 3, 1978

De nouveaux oxydes de formule $A_{10}M_{29.2}O_{78}$ ($A = \text{Rb, Cs}; M = \text{Ta, Nb}$) ont été isolés. Ils cristallisent dans le système hexagonal avec des paramètres cristallins voisins de 7.50 Å pour a et 36.4 Å pour c . L'étude structurale, réalisée sur poudre, fait apparaître la charpente comme une intercroissance des phases $A_2M_7O_{18}$ et bronze hexagonal de tungstène. Leurs propriétés d'échange cationique en milieu aqueux est mise en évidence. Elles conduisent à la synthèse de nouveaux oxydes hydratés.

New oxides with formula $A_{10}M_{29.2}O_{78}$ ($A = \text{Rb, Cs}; M = \text{Ta, Nb}$) have been synthesized. They crystallize in the hexagonal system with cell parameters: $a = 7.5 \text{ \AA}$, $c = 36.4 \text{ \AA}$. Structural study on powders shows that the framework can be described by hexagonal tungsten bronze and $A_2M_7O_{18}$ phases intergrowth. Cationic ion exchange properties of these compounds are shown in aqueous solution. Thus, new hydrated oxides have been prepared.

Introduction

L'intérêt manifesté pour les oxydes ternaires avec une structure à tunnels entrecroisés, tels que les pyrochlores lacunaires $A_{1+x}M_2O_6$, résulte de leurs applications possibles comme conducteurs ioniques (1). Les titano-niobates et titano-tantalates hexagonaux, $A_2M_6TiO_{18}$ (2) dans lesquels $A = \text{Rb, Cs}$ et $M = \text{Ta, Nb}$, représentent une nouvelle famille structurale, étroitement liée à la structure pyrochlore. Dans ce domaine, nous avons récemment montré qu'il était possible de réaliser l'intercroissance ordonnée des deux structures pyrochlore- $A_2M_7O_{18}$; les composés $A_{12}B_{30}B'_3O_{90}$ (3) dans lesquels $A = \text{Rb, Cs, Tl}$; $B = \text{Nb, Ta}$ et $B' = \text{Mo, W}$, correspondent en

effet au premier terme d'une série structurale de formulation $(A_2M_7O_{18})_n \cdot A_2M_4O_{12}$. Le niobate de thallium $Tl_8Nb_{22}O_{59}$ (4), pour lequel l'existence d'un défaut d'oxygène n'a pas encore été élucidée, a également la même charpente octaédrique, de même que le niobate de rubidium $Rb_{12.2}Nb_{33.56}O_{90}$ (5).

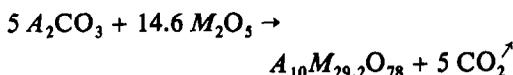
Le présent travail est relatif à l'étude structurale de nouveaux niobates et tantalates de formulation $A_{10}M_{29.2}O_{78}$, dont la structure est apparentée à celle des phases multiples $(A_2M_7O_{18})_n \cdot A_2M_4O_{12}$, mais en diffère par l'existence de couches de type bronze hexagonal de tungstène (B.H.T.) analogues à celles observées dans le tantalate $KTa_{3.4}O_9$ (6). Les propriétés d'échange cationique de ces phases ont été étudiées.

Résultats et discussion

I. Les oxydes ternaires $A_{10}M_{29.2}O_{78}$ obtenus par synthèse directe

Synthèse de nouveaux oxydes et caractéristiques cristallographiques

L'étude des systèmes $A_2O-M_2O_3$, par action des oxydes M_2O_3 ($M = Ta, Nb$) et des carbonates A_2CO_3 ($A = Rb, Cs$) à des températures comprises entre 1000 et 1200°C, en vue de l'obtention des niobates et tantalates de formulation AM_3O_8 , n'a pas permis d'isoler ces phases qui correspondraient au terme $n = 2$ de la série des phases multiples $(A_2M_7O_{18})_n \cdot A_2M_4O_{12}$. En revanche, trois nouvelles phases ont été isolées suivant l'équation:



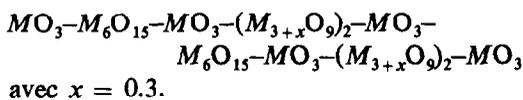
avec $M = Ta, Nb$ pour $A = Rb$, et $M = Ta$ pour $A = Cs$.

Les diagrammes de diffraction X de ces phases ont été indexés dans une maille hexagonale de paramètres a et c respectivement voisins de 7.5 et 36 Å. Le Tableau I où sont données les caractéristiques cristallographiques, montre que les dimensions de la maille varient peu, quelle que soit la taille de l'ion A . Les densités observées impliquent un motif $A_{10}M_{29.2}O_{78}$ par maille.

Recherche d'un modèle structural

La valeur du paramètre " a " voisine de celle observée pour les structures précédentes (3-5) qui sont étroitement reliées aux structures pyrochlore, bronze hexagonal de tungstène de

Magnéli (7) et $A_2M_7O_{18}$ (2), nous a conduit à rechercher un réseau d'accueil octaédrique tri-dimensionnel constitué de couches M_6O_{15} et de couches B.H.T.- M_3O , liées éventuellement par l'intermédiaire d'octaédres d'axes ternaires parallèles à c , formant eux-mêmes des couches de composition MO_3 . Compte tenu des épaisseurs des différentes couches, respectivement évaluées à 4 Å pour M_3O_9 , 6 Å pour M_6O_{15} et 2 Å pour MO_3 , et du réseau octaédrique constitué de 78 atomes d'oxygène, la valeur de c peut être expliquée par l'empilement de 2 couches M_6O_{15} , 4 couches M_3O_9 et 4 couches MO_3 , conduisant ainsi au réseau hôte " $M_{28}O_{78}$ ". Dans ces conditions, 1,2 atomes métalliques sont en excès; par analogie avec les résultats observés pour les composés $KTa_{3.4}O_9$ (6), $RbNb_{3.4}O_9$ (8) et $TiNb_{3+x}O_{9-y}$ (9), il est vraisemblable que ces atomes seront situés dans les prismes trigonaux formés par les couches B.H.T. Cette dernière hypothèse impose alors l'existence de doubles couches B.H.T. (M_3O_9)₂. Sur ces bases, la séquence d'empilement de ces couches, qui peut être proposée est la suivante:



Etude structurale des composés $Rb_{10}M_{29.2}O_{78}$ ($M = Ta, Nb$)

Dans les conditions où nous avons opéré, jusqu'à 1200°C, aucun monocristal de taille convenable n'a pu être obtenu. Afin de vérifier la validité de notre modèle, nous avons étudié les spectres de poudre des niobate et tantalate de rubidium, au moyen d'un diffractomètre Philips, en utilisant la radiation $K_\alpha Cu$. Les calculs d'intensité ont été effectués sur les 60 premières réflexions visibles des diffractogrammes, soit 149 hkl , au moyen d'un programme d'affinement sur les intensités mis au point au laboratoire (10). Les facteurs de diffusion de Rb^+ et M^{+5} (11) ont été corrigés de la dispersion anormale (12).

Trois groupes d'espace correspondent aux conditions de réflexion $hh \cdot ll = 2n$: $P6_3mc$,

TABLEAU I

PARAMÈTRES CRISTALLINS ET DENSITÉS DES COMPOSÉS $A_{10}M_{29.2}O_{78}$

Composition	a (Å)	c (Å)	d_{obs}	d_{calc}
$Rb_{10}Nb_{29.2}O_{78}$	7.510	36.34	4.50	4.51
$Rb_{10}Ta_{29.2}O_{78}$	7.505	36.37	6.92	6.92
$Cs_{10}Ta_{29.2}O_{78}$	7.513	36.37	7.38	7.34

TABLEAU II

 DISTANCES INTERRÉTICULAIRES, INTENSITÉS OBSERVÉES ET CALCULÉES POUR L'OXYDE $Rb_{10}Tb_{29.2}O_{78}$

$h k \cdot l$	I_M	I_C	d_{obs}	d_{calc}	$h k \cdot l$	I_M	I_C	d_{obs}	d_{calc}
00·2		0.9		18.183	3 1·4		0.1		1.7682
00·4	39.1	41.3	9.086	9.092	3 0·12	3.5	3.6	1.7620	1.7625
10·0	93.5	90.1	6.496	6.499	1 0·20	1.0	0.0		1.7511
10·1	10.4	13.7	6.402	6.398	3 1·5		1.2		1.7497
10·2		0.5		6.120	2 2·8	3.5	5.8	1.7329	1.7343
00·6	9.1	11.8	6.062	6.061	3 1·6		0.4		1.7278
10·3	19.1	21.0	5.727	5.728	2 1·15		0.4		1.7256
10·4		2.0		5.287	2 0·18	14.3	20.5	1.7160	1.7158
10·5	10.4	10.2	4.845	4.846	3 0·13		0.0		1.7129
00·8	12.6	16.3	4.546	4.546	3 1·7		0.5		1.7030
10·6		0.1		4.433	3 1·8		0.1		1.6757
10·7		1.6		4.058	1 0·21		1.3	1.6729	1.6734
1 1·0	3.9	0.4	3.725	3.752	2 1·16	6.5	2.1		1.6684
1 0·8		0.7		3.725	2 2·10		2.9	1.6684	
1 1·2	2.6	1.4	3.676	3.675	3 0·14		0.1		1.6638
00·10	1.7	2.3	3.6364	3.6367	0 0·22		0.2		1.6530
1 1·4	45.0	44.7	3.4682	3.4686	2 0·19	19.1	0.8		1.6492
10·9	76.7	76.8	3.4326	3.4316	3 1·9		17.2	1.6462	1.6462
2 0·0	73.4	30.2	3.2490	3.2497	1 1·20		0.5		1.6364
2 0·1		40.2	3.2368	3.2368	4 0·0	9.0	3.9	1.6240	1.6249
2 0·2		0.0		3.1991	4 0·1		5.8		1.6233
1 1·6	130.4	34.7	3.1904	3.1905	4 0·2		0.0		1.6184
1 0·10		5.6		3.1737	3 0·15		0.0		1.6155
2 0·3		91.0	3.1378	3.1389	3 1·10	16.2	0.6		1.6151
2 0·4	35.2	27.6	3.0598	3.0601	2 1·17		0.9		1.6133
00·12	27.8	26.7	3.0313	3.0306	4 0·3		13.7	1.6105	1.6105
2 0·5	68.3	66.0	2.9669	2.9670	1 0·22		4.0		1.6020
1 0·11		0.2		2.9468	4 0·4	24.3	5.4		1.5995
1 1·8	46.1	47.6	2.8947	2.8939	2 2·12			17.9	1.5953
2 0·6	9.1	6.4	2.8647	2.8641	2 0·20		1.8		1.5868
2 0·7	12.6	0.7		2.7551	4 0·5	10.8	7.8	1.5848	1.5858
1 0·12		13.0	2.7473	2.7467	3 1·11		0.2		1.5827
2 0·8	25.6	22.4	2.6439	2.6437	4 0·6		1.1		1.5697
1 1·10	13.0	0.1		2.6115	3 0·16	2.2	0.8	1.5687	1.5682
00·14		13.8	2.5980	2.5976	2 1·18		0.5		1.5604
1 0·13		0.3		2.5696	4 0·7	4.3	0.2		1.5508
2 0·9	49.6	45.3	2.5325	2.5324	3 1·12		5.6	1.5494	1.5493
2 1·0	10.6	4.0	2.4569	2.4566	1 0·23		1.1		1.5364
2 1·1		2.0	2.4515	2.4510	4 0·8		6.6		1.5301
2 1·2		0.1		2.4345	2 0·21		20.5	1.5284	1.5283
2 0·10	5.6	0.0		2.4232	3 0·17	40.5	0.1		1.5222
1 0·14		4.4	2.4124	2.4121	2 2·14		16.1	1.5205	1.5210
2 1·3		1.0	2.4074	2.4076	0 0·24		0.2		1.5153
2 1·4		0.8		2.3715	3 1·13		0.1		1.5153
1 1·12	6.5	6.6	2.3583	2.3577	1 1·22		0.0		1.5128
2 1·5	1.8	1.6	2.3262	2.3274	2 1·19	17.0	0.2		1.5099
2 0·11		0.1		2.3176	4 0·9		16.9	1.5076	1.5076
2 1·6		0.1		2.2767	3 2·0	5.2	4.4	1.4905	1.4911
00·16		0.1		2.2729	3 2·1		1.3		1.4898
1 0·15		0.1		2.2716	3 2·2		0.0		1.4861

TABLEAU II—Suite

$hk \cdot l$	I_M	I_C	d_{obs}	d_{calc}	$h k \cdot l$	I_m	I_C	d_{obs}	d_{calc}
2 1 · 7	3.9	0.1		2.2208	4 0 · 10		0.1		1.4835
2 0 · 12		3.9	2.2172	2.2164	3 1 · 14		4.5	1.4806	1.4810
3 0 · 0		0.6		2.1665	3 2 · 3		0.6		1.4799
3 0 · 1	3.0	0.0		2.1627	3 0 · 18	9.6	3.2	1.4770	1.4776
2 1 · 8		1.5	2.1605	2.1612	1 0 · 24		0.1		1.4757
3 0 · 2		0.4		2.1513	2 0 · 22		0.5		1.4734
1 0 · 16		0.6		2.1455	3 2 · 4		0.3		1.4714
1 1 · 14		0.6		2.1358	2 1 · 20		0.9	0.0	
3 0 · 3	0.1		2.1327	3 2 · 5	1.3	1.4599		1.4607	
2 0 · 13	6.1	6.0	2.1196	2.1201	4 0 · 11		0.1		1.4583
3 0 · 4	23.0	9.6	2.1074	2.1075	3 2 · 6		0.2		1.4479
3 1 · 9		16.3	2.0991	2.0991	2 2 · 16		0.0		1.4469
3 0 · 5		1.3	2.0770	2.0763	3 1 · 15		0.3		1.4466
3 0 · 6	1.0	11.1	2.0402	2.0401	3 0 · 19		0.0		1.4344
2 1 · 10	31.4	3.0		2.0357	3 2 · 7	1.5	0.2		1.4332
1 0 · 17		1.7		2.0320	4 0 · 12		0.9		1.4320
2 0 · 14		0.1		2.0291	2 0 · 23		3.9	1.4210	1.4218
0 0 · 18		17.7	2.0209	2.0204	1 0 · 25		0.0		1.4196
3 0 · 7		0.1		1.9996	4 1 · 0		0.0		1.4183
2 1 · 11		0.4		1.9718	4 1 · 1		0.0		1.4172
3 0 · 8	16.5	16.2	1.9550	1.9557	3 2 · 8	8.6	0.2		1.4168
1 1 · 16	5.2	1.2		1.9441	2 1 · 21		1.0		1.4154
2 0 · 15		3.9	1.9438	1.9433	4 1 · 2		0.1		1.4140
1 0 · 18		0.0		1.9293	3 1 · 16		0.8		1.4124
3 0 · 9	9.6	0.4		1.9094	4 1 · 3		0.0		1.4087
2 1 · 12		9.2	1.9091	1.9084	1 1 · 24		0.3		1.4050
2 2 · 0		76.9	72.1	1.8761	1.8763	4 0 · 13		1.5	
2 2 · 2		0.0		1.8663	4 1 · 4		3.1		1.4014
2 0 · 16	4.4	2.9	1.8630	1.8626	3 2 · 9	19.1	7.7		1.3989
3 0 · 10		0.0		1.8613	0 0 · 26		3.4	1.3983	1.3987
2 1 · 13		0.0		1.8459	3 0 · 20		0.3		1.3928
2 2 · 4		5.3	1.8370	1.8375	4 1 · 5		0.0		1.3921
1 0 · 19	6.0	0.0		1.8361					
0 0 · 20		0.8		1.8183					
3 0 · 11		0.0		1.8121					
3 1 · 0	50.4	4.9		1.8026					
3 1 · 1		3.0	1.8019	1.8004					
3 1 · 2		0.1		1.7938					
2 2 · 6		1.6		1.7923					
2 0 · 17		31.5	1.7860	1.7868					
2 1 · 14		7.0		1.7848					
3 1 · 3		0.9		1.7830					
1 1 · 18		3.7		1.7789					

$P\bar{6}2c$, $P6_3/mmc$. Afin de limiter le nombre de paramètres variables, nous avons utilisé le groupe $P6_3/mmc$, le plus symétrique. Pour les mêmes raisons, nous n'avons pas cherché à affiner les facteurs d'agitation thermique des atomes d'oxygène et des atomes de niobium ou tantale interstitiels, qui ont été fixés à 1 \AA^2 . Les

atomes métalliques des couches M_6O_{15} et M_3O_9 , ont été placés en 2 fois $12(k)$, ceux des couches MO_3 , en 4(f), les atomes d'oxygène en 6 fois $12(k)$ et en 6(h), les atomes de rubidium en 2 fois 4(f) et 2(c), et les 1,2 atomes M supplémentaires ont été distribués de façon statistique entre les sites 4(e) et 4(f). Les résultats

TABLEAU III

 PARAMÈTRES ATOMIQUES APRÈS AFFINEMENTS POUR $Rb_{10}Ta_{29.2}O_{78}$

Atome	Position	x	y	z	B
Rb(I)	4(<i>f</i>)	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	0.9118 (19)	0.3 (1.0)
Rb(II)	12(<i>k</i>) (0.33)	0.290 (2)	0.580 (2)	0.1377 (10)	1.2 (1.3)
Rb(III)	2(<i>c</i>)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.8 (0.4)
Ta(I)	4(<i>e</i>)	0.0	0.0	0.1158 (9)	1.3 (0.5)
Ta(II)	12(<i>k</i>)	0.1666 (9)	0.3333 (9)	0.0350 (3)	1.6 (0.3)
Ta(III)	12(<i>k</i>)	0.1658 (9)	0.3316 (9)	0.6953 (3)	0.6 (0.2)
Ta(IV)	4(<i>e</i>) (0.15)	0.0	0.0	0.751 (5)	1.0
Ta(V)	4(<i>f</i>) (0.15)	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	0.730 (3)	1.0
O(I)	12(<i>k</i>)	0.111 (4)	0.223 (4)	0.081 (2)	1.0
O(II)	12(<i>k</i>)	0.872 (4)	0.744 (4)	0.147 (2)	1.0
O(III)	12(<i>k</i>)	0.446 (4)	0.892 (4)	0.037 (2)	1.0
O(IV)	12(<i>k</i>)	0.868 (8)	0.736 (8)	0.026 (2)	1.0
O(V)	6(<i>h</i>)	0.832 (8)	0.665 (8)	0.250	1.0
O(VI)	12(<i>k</i>)	0.461 (5)	0.922 (5)	0.684 (2)	1.0
O(VII)	12(<i>k</i>)	0.885 (4)	0.770 (4)	0.706 (2)	1.0

obtenus dans ces conditions ne furent pas tout à fait satisfaisants: le facteur *B* d'une famille d'atomes de rubidium situés en 4(*f*) se fixait en effet après affinement à une valeur très élevée voisine de 12 Å². Les 10 atomes de

rubidium ont alors été distribués de la façon suivante: 2 Rb⁺ en 2(*c*), 4 Rb⁺ en 4(*f*) et 4 Rb⁺ répartis statistiquement en 12(*k*). Après avoir affiné successivement les coordonnées des atomes métalliques et des oxygènes, puis

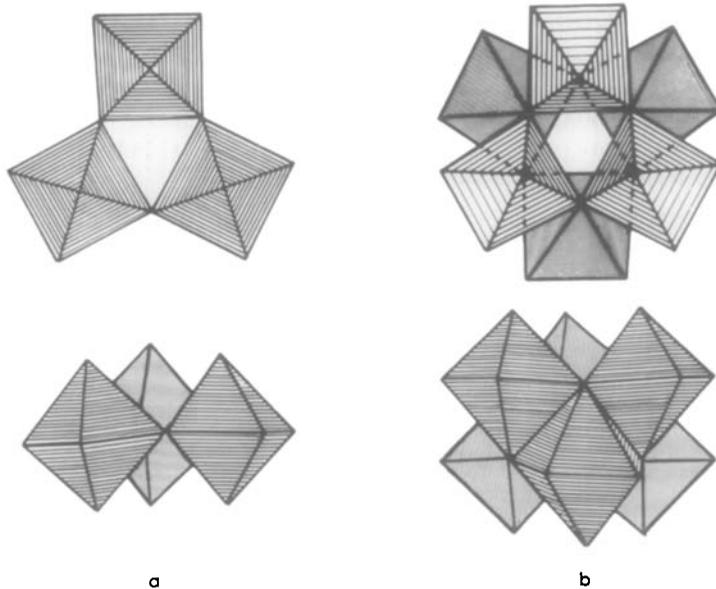


FIG. 1. Unités structurales de base constituant la charpente des oxydes $A_{10}M_{29.2}O_{78}$: (a) unité M_3O_{15} , (b) unité M_6O_{24} .

TABLEAU IV

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES (°) POUR $\text{Rb}_{10}\text{Ta}_{29,2}\text{O}_{78}$

Octaèdres des couches $M_{16}\text{O}_{15}$ ($M = \text{Ta}_2$)			Octaèdres des couches $M_6\text{O}_{18}$ ($M = \text{Ta}_3$)		
Distances (Å) < 4			Distances (Å) < 4		
M	-O(1)	1.81(8)	M	-O(2)	1.81(7)
M	-O(4) (×2)	2.00(6)	M	-O(5)	1.99(2)
M	-O(3) (×2)	1.91(3)	M	-O(6) (×2)	2.01(3)
M	-O(4)	2.26(6)	M	-O(7) (×2)	1.95(3)
O(1)-O(4) (×2)		2.56(9)	O(5)-O(6) (×2)		3.08(7)
O(1)-O(3) (×2)		2.96(7)	O(5)-O(7) (×2)		2.50(6)
O(3)-O(4) (×2)		2.78(8)	O(6)-O(7) (×2)		2.87(5)
O(4)-O(4)		2.96(6)	O(6)-O(6)		2.87(5)
O(4)-O(4) (×2)		2.55(8)	O(7)-O(7)		2.59(5)
O(4)-O(3) (×2)		3.23(9)	O(2)-O(6) (×2)		2.69(7)
O(3)-O(3)		2.53(3)	O(2)-O(7) (×2)		2.66(8)
Angles (degrés)			Angles (degrés)		
O(1)-M-O(4)		145.2(2.2)	O(5)-M-O(2)		164.8(1.9)
O(4)-M-O(4)		95.3(2.5)	O(6)-M-O(6)		91.1(2.0)
O(3)-M-O(3)		82.8(2.0)	O(6)-M-O(7)		92.9(1.9)
O(4)-M-O(3)		90.4(2.3)	O(7)-M-O(7)		82.9(1.8)
Octaèdres MO_6 ($M = \text{Ta}_1$)			Tantales interstitiels		
Distances (Å) < 4			Distances $\text{Ta}_{(4e)}-\text{O}$		
M	-O(1) (×3)	1.93(6)	Ta(4)-O(5) (×3)		2.17(6)
M	-O(2) (×3)	2.02(5)	Ta(4)-O(7) (×3)		2.15(14)
O(1)-O(1) (×3)		2.51(5)	Ta(4)-O(7) (×3)		2.20(14)
O(2)-O(2) (×3)		2.88(4)	Distances $\text{Ta}_{(5f)}-\text{O}$		
O(1)-O(2) (×6)		2.89(9)	Ta(5)-O(6) (×3)		2.34(9)
Angles (degrés)			Ta(5)-O(5) (×3)		2.27(7)
O(2)-O(1)-O(2)		60.1(1.6)	Ta(5)-O(6) (×3)		3.52(11)
Cages " O_{18} -B.H.T"			Cages " O_{18} -PY"		
Distances $\text{Rb}_{(3)}-\text{O}$ (Å) < 4			Distances $\text{Rb}_{(2)}-\text{O}$ (Å) < 4		
Rb(3)-O(5) (×6)		3.75(7)	Rb(2)-O(1)		3.10(6)
Rb(3)-O(6) (×6)		3.58(5)	Rb(2)-O(1) (×2)		3.81(6)
Rb(3)-O(7) (×6)		3.25(4)	Rb(2)-O(2) (×2)		3.29(4)
Cages " O_{21} "			Rb(2)-O(2) (×2)		3.92(4)
Distances $\text{Rb}_{(1)}-\text{O}$ (Å) < 4			Rb(2)-O(3) (×2)		3.87(9)
Rb(1)-O(1) (×6)		3.83(3)	Rb(2)-O(6) (×2)		2.98(7)
Rb(1)-O(2) (×3)		3.43(6)	Rb(2)-O(6)		3.66(5)
Rb(1)-O(3) (×3)		3.42(6)	Rb(2)-O(7)		3.38(7)
Rb(1)-O(4) (×3)		3.46(6)			
Rb(1)-O(6) (×3)		3.87(8)			

les facteurs d'agitation thermique de M et Rb , les facteurs de confiance calculés sur les intensités de toutes les réflexions possibles se sont fixés à des valeurs très acceptables: 0.086 pour le tantalate et 0.085 pour le niobate. Plusieurs calculs effectués dans les groupes $P6_3mc$ et $P\bar{6}2c$ n'ont pas conduit à de meilleurs

résultats. De la même façon, le facteur R est sensible à la présence des 1.2 atomes M dans les sites 4(e) et 4(f); ainsi la suppression de ces atomes dans ces sites conduit à une valeur de R nettement plus élevée: $R = 0.16$ dans le cas du tantale. Les positions atomiques et les facteurs d'agitation sont voisins dans les deux

cas, tantale et niobium; ces données sont rassemblées à titre d'exemple pour $Rb_{10}Ta_{29.2}O_{78}$ dans le Tableau II. Le Tableau III, également relatif à cette phase, montre le bon accord entre les intensités calculées et observées.

Description de la structure et discussion

Il est certain qu'une telle étude, compte tenu du nombre limité d'informations, ne permet pas de donner avec une grande précision les positions atomiques, bien que les distances interatomiques soient tout à fait cohérentes avec les valeurs des rayons ioniques (Tableau IV). En revanche, nous pouvons affirmer que le modèle structural proposé est correct. Ce point de vue est confirmé par une étude récente sur monocristal effectuée par Fallon et Gatehouse (13). A l'issue de ce travail, nous avons eu en effet connaissance des résultats obtenus simultanément par ces auteurs pour le tantalate de potassium: le réseau hôte " $Ta_{28}O_{78}$ " observé dans le cas du potassium, est très voisin de celui obtenu pour le rubidium.

Le réseau d'accueil de ces composés peut être décrit à partir de deux types d'unités structurales octaédriques de formulation M_3O_{15} et M_6O_{24} . Les unités M_3O_{15} sont formées de trois octaèdres joints par les sommets (Fig. 1a) comme dans le bronze hexagonal de tungstène (7). Dans les unités très compactes M_6O_{24} deux unités M_3O_{15} sont jointes par les côtés de leurs octaèdres (Fig. 1b). Suivant c , deux unités M_3O_{15} sont jointes par les sommets formant une unité double M_6O_{27} ; suivant cette même direction, les unités M_6O_{24} et M_6O_{27} sont liées entre elles par l'intermédiaire d'un octaèdre d'axe ternaire parallèle à c (Fig. 2). Dans le plan (001), les unités M_6O_{24} sont directement liées par les sommets de leurs octaèdres, à six autres unités identiques, formant ainsi des couches M_6O_{15} (Fig. 3) analogues à celles observées dans $A_2M_7O_{18}$ (2) et $A_{12+x}M_{33}O_{90}$ (3-5). Les unités M_6O_{27} sont également liées dans le plan (001) par les sommets de leurs octaèdres à six unités

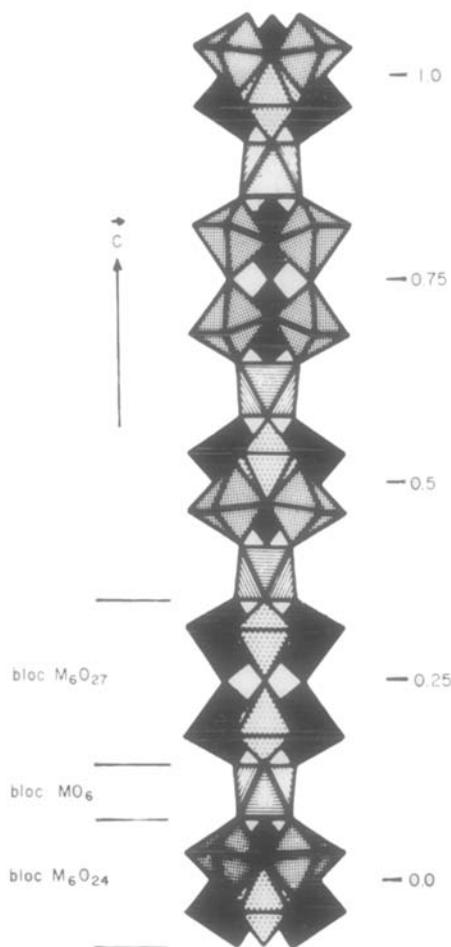


FIG. 2. Empilement suivant c des différents blocs constituant la charpente.

identiques, formant une double couche M_6O_{18} de type bronze hexagonal de tungstène, qui accepte dans ses prismes trigonaux les 1.2 atomes métalliques M en excès (Fig. 4). L'empilement de ces deux types de couches M_6O_{15} et M_6O_{18} par l'intermédiaire de couches MO_3 (octaèdres d'axe ternaire parallèle à c), met en évidence des feuilletts structuraux de type $A_2M_7O_{18}$ et de type bronze hexagonal de tungstène (Fig. 5).

Le "réseau hôte" $M_{28}O_{78}$ délimite trois sortes de cavités dans lesquelles sont insérés les ions rubidium. Deux types de cavités sont limitées par 18 oxygènes et sont respectivement identiques à celles observées dans le

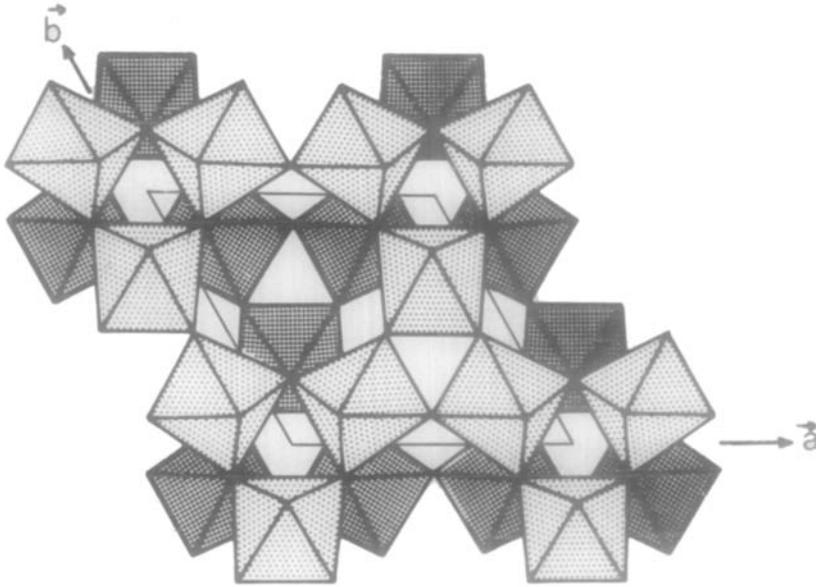


FIG. 3. Couche M_6O_{15} vue en projection sur le plan (001).

bronze hexagonal de tungstène (Fig. 6a) et dans les pyrochlores (Fig. 6b), le troisième type qui correspond à des cavités déterminées par 21 oxygènes (Fig. 6c) a déjà été décrit pour les oxydes $A_2M_7O_{18}$ (2). La connexion par les faces des cavités "O₂₁" et des cavités "pyrochlore-O₁₈", forme des tunnels

entrecroisés parallèles aux directions [100] et [110]. Ces tunnels communiquent également avec les tunnels de type bronze hexagonal de tungstène dirigés suivant *c*, par l'intermédiaire des cavités "pyrochlore-O₁₈". Dans ce système de tunnels, le rubidium est situé au centre des cavités O₁₈ de type B.H.T. (Rb_{III}), alors

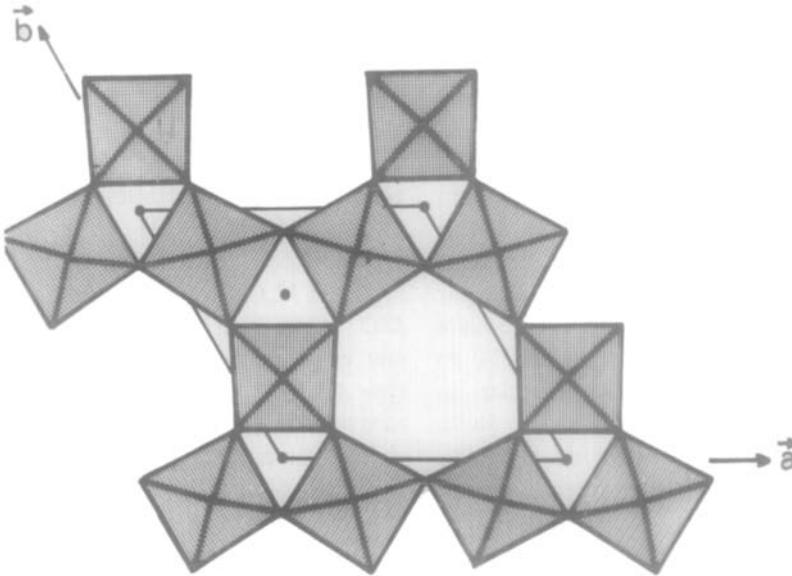


FIG. 4. Couche de type B.H.T. avec du tantale en site interstitiel vue en projection sur le plan (001).

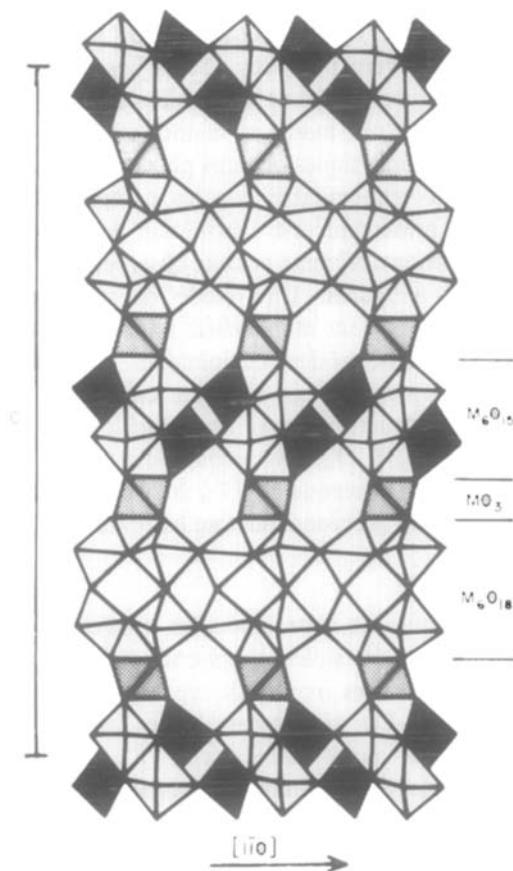


FIG. 5. Représentation schématique du réseau d'accueil des composés $A_{10}M_{29.2}O_{78}$ mettant en évidence des feuillets structuraux de type $A_7M_7O_{18}$ ($M_6O_{15} + MO_3$) et de type B.H.T. (M_6O_{18}).

qu'il semble légèrement excentré dans les cavités " O_{21} " (Rb_I); la distribution statistique du rubidium Rb_{II} des cages "pyrochlore- O_{18} " sur 12 sites qui résultent de l'éclatement des sites 4(f), est à rapprocher des résultats observés dans les pyrochlores (14-15) et les oxydes $A_{12+x}M_{33}O_{90}$ (3-5).

II. Propriétés d'échange cationique des oxydes $Rb_{10}M_{29.2}O_{78}$

L'existence dans cette structure, de cavités de grande taille, au niveau desquelles s'entrecroisent des tunnels, laissait espérer une grande mobilité des cations en insertion. C'est pourquoi une étude des propriétés d'échange cationique des niobate et tantalate de rubidium a été effectuée. Nous avons cherché à synthétiser les composés d'hydroxonium, du sodium et de l'argent qui ne peuvent être obtenus par synthèse directe en raison de leur instabilité à haute température. L'étude des réactions d'échange des composés du rubidium vis à vis de solutions aqueuses a été effectuée de la façon suivante: les oxydes $Rb_{10}M_{29.2}O_{78}$ placés sur creuset filtrant n° 4 sont traités par une solution 6 N d'acide nitrique. Pour un gramme d'oxyde, environ un litre d'acide est nécessaire afin d'avoir une réaction totale. Les produits obtenus sont alors lavés à l'eau distillée puis séchés à l'étuve. L'action d'une

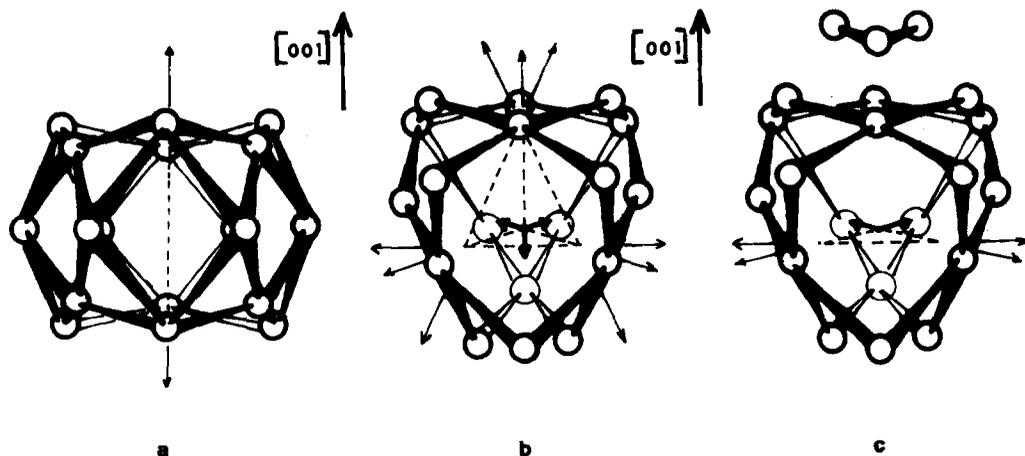


FIG. 6. Représentation schématique des cavités occupées par les cations en insertion A et montrant les directions des tunnels. (a) Cavité " O_{18} -B.H.T."; (b) Cavité " O_{18} -Pyrochlore"; (c) Cavité " O_{21} ".

solution 2 *N* de AgNO₃ et d'une solution 1 *N* de soude sur les produits précédents, est effectuée de la même façon. L'étude thermogravimétrique, le dosage du rubidium, de l'argent, du sodium par spectroscopie d'absorption atomique permettent d'établir avec précision les compositions des phases finales.

L'action d'une solution nitrique sur les tantalate et niobate Rb₁₀M_{29,2}O₇₈, conduit à un remplacement total du rubidium par l'ion H₃O⁺. Ce type de réaction est d'ailleurs observé, quelle que soit la nature de l'acide. L'action de solutions de nitrate d'argent et de soude sur les dérivés d'hydroxonium met également en évidence leur bonne capacité d'échange. Un remplacement total de H₃O⁺ par Na⁺ et Ag⁺ est en effet observé; de plus, au cours de l'échange, une molécule d'eau par ion Na⁺ et Ag⁺ est fixée, conduisant à la formulation A₁₀M_{29,2}O₇₈ · 10H₂O (A = Na, Ag).

Les caractéristiques cristallographiques de ces phases sont rassemblées dans le Tableau V. Il faut remarquer que les composés du sodium et de l'argent présentent des paramètres légèrement supérieurs à ceux du rubidium, césium ou hydroxonium, en raison de la présence d'eau dans la structure; cette observation est également en accord avec les résultats obtenus par Roth *et al.* (16); pour le tantalate de potassium isolé au voisinage de cette composition, cet auteur observe des paramètres supérieurs à ceux des oxydes anhydres A₁₀M_{29,2}O₇₈, permettant ainsi de penser que cette phase est hydratée et correspond à la

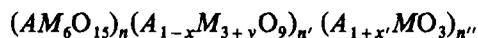
composition K₁₀Ta_{29,2}O₇₈ · 10H₂O. Les densités observées pour ces phases sont en bon accord avec les densités calculées sur la base d'un motif par maille et confirment ainsi les résultats analytiques obtenus plus haut.

Il est vraisemblable que les composés hydratés présentent une distribution des cations en insertion différente de celle observée pour les phases anhydres. Une étude des réactions d'échange sur un monocristal pourrait apporter des précisions dans ce domaine.

L'ensemble de ces résultats confirme leur analogie structurale avec les pyrochlores et les oxydes A₁₂M₃₃O₉₀ pour lesquels des propriétés d'échange cationique (3, 17 à 20) ont été mises en évidence précédemment au laboratoire.

Conclusion

Au cours de cette étude, un nouveau type structural a été isolé qui présente des relations étroites avec les oxydes de type pyrochlore et A₂M₇O₁₈. Les similitudes de ces différentes structures nous conduisent à proposer l'existence d'une famille de phases multiples caractérisée par des feuillettes M₆O₁₅ et M₃O₉, connectés par des couches MO₃. Ces oxydes peuvent alors être représentés par la formule générale:



où *n*, *n'* et *n''* sont des nombres entiers, tels que *n''* ≤ *n* + *n'*. La possibilité d'insertion de cations supplémentaires dans ces types structuraux, en particulier dans les cavités "pyrochlores-O₁₈", par analogie avec les pyrochlores lacunaires Tl_{1+x}M₂O₆ (20) et K_{1+x}M₂O₆ · H₂O (21) doit par ailleurs être envisagée. La présence dans ces oxydes de tunnels entrecroisés qui permettent des propriétés d'échange cationique, laisse espérer des propriétés de conduction ionique intéressantes.

Remerciements

A l'issue de ce travail, nous avons pu comparer nos résultats structuraux avec ceux obtenus par G. Fallon et B. M. Gatehouse pour le tantalate de potassium. Nous-

TABLEAU V

PARAMÈTRES CRISTALLINS ET DENSITÉS DES COMPOSÉS
(H₃O)₁₀M_{29,2}O₇₈ ET A₁₀M_{29,2}O₇₈ · 10H₂O

	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}
(H ₃ O) ₁₀ Nb _{29,2} O ₇₈	7.517	36.22	3.90	3.89
(H ₃ O) ₁₀ Ta _{29,2} O ₇₈	7.489	36.28	6.36	6.34
Na ₁₀ Nb _{29,2} O ₇₈ · 10H ₂ O	7.531	36.36	4.12	4.09
Na ₁₀ Ta _{29,2} O ₇₈ · 10H ₂ O	7.512	36.37	6.57	6.49
Ag ₁₀ Nb _{29,2} O ₇₈ · 10H ₂ O	7.536	36.45	4.82	4.84
Ag ₁₀ Ta _{29,2} O ₇₈ · 10H ₂ O	7.535	36.46	7.26	7.22

remerciements vivement ces auteurs, et tout particulièrement le Dr. B. M. Gatehouse pour leur collaboration.

Bibliographie

1. J. SINGER, W. L. FIELDER, H. E. KAUTZ, ET J. S. FORDYCE, *J. Electrochem. Soc.* **123**, 614 (1976).
2. G. DESGARDIN, C. ROBERT, D. GROULT, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **22**, 101 (1977).
3. C. MICHEL, A. GUYOMARCH, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **22**, 393 (1977).
4. M. GASPERIN, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 398 (1977).
5. B. M. GATEHOUSE, *J. Solid State Chem.* **22**, 404 (1977).
6. B. M. GATEHOUSE, *J. Less Common Metals* **50**, 139 (1976).
7. A. MAGNELI, *Acta Chem. Scand.* **7**, 315 (1953).
8. B. M. GATEHOUSE, D. J. LLOYD, ET B. K. MISKIN, *Solid State Chem.*, 5th Mater. Res. Symp., *Nat. Bur. Stand. Spec. Pub.* **364**, 15 (1972).
9. M. GASPERIN, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 2306 (1977).
10. C. C. PHAM, J. CHOISNET, ET B. RAVEAU, *Bull. Acad. Roy. Belg. Sci.* **61**, 473 (1975).
11. D. T. CROMER ET J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
12. D. T. CROMER, *Acta Crystallogr.* **18**, 17 (1965).
13. B. M. GATEHOUSE, Communication Privée.
14. G. ORY, J. L. FOURQUET, C. JACOBINI, J. P. MIRANDAY, ET R. DE PAPE, *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, **273**, 747 (1971).
15. C. MICHEL, D. GROULT, ET B. RAVEAU, *Mater. Res. Bull.* **8**, 201 (1973).
16. R. S. ROTH, H. S. PARKER, W. S. BROWER, ET J. L. WARING IN "Fast Ion Transport in Solids," (W. Van Gool, Ed.) North-Holland, Amsterdam 217 (1973).
17. M. HERVIEU, C. MICHEL, ET B. RAVEAU, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3939 (1971).
18. D. GROULT, C. MICHEL, ET B. RAVEAU, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, **274**, 374 (1972).
19. C. MICHEL, D. GROULT, ET B. RAVEAU, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**, 247 (1975).
20. C. MICHEL, C. ROBERT, D. GROULT, ET B. RAVEAU, *Mater. Res. Bull.* **10**, 949 (1975).
21. C. MICHEL ET B. RAVEAU, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, **268**, 323 (1969).