

Synthese et structure de trois niobouranates d'ions monovalents: $\text{TiNb}_2\text{U}_2\text{O}_{11.5}$, KNbUO_6 , et RbNbUO_6

MADELEINE GASPERIN

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au CNRS, Université P. et M. Curie, 4 Place Jussieu, 75252 Paris, Cedex 05, France

Received July 11, 1986

$\text{TiNb}_2\text{U}_2\text{O}_{11.5}$, KNbUO_6 , and RbNbUO_6 single crystals were synthesized from melts of U_3O_8 , Nb_2O_5 , and monovalent carbonates. $\text{TiNb}_2\text{U}_2\text{O}_{11.5}$ is orthorhombic *Pmnb* with $a = 7.713(3)$, $b = 10.329(4)$, $c = 13.947(5)$ Å, $Z = 4$. The structure was refined to $R = 0.067$ and $R_w = 0.085$ for 1840 independent reflections. RbNbUO_6 and KNbUO_6 are isotypic and orthorhombic *Pcab* with $a = 7.627(2)$, $b = 11.420(4)$, $c = 15.739(5)$ Å for RbNbUO_6 and $a = 7.579(2)$, $b = 11.321(4)$, $c = 15.259(5)$ Å for KNbUO_6 with $Z = 8$. The structure of KNbUO_6 was refined to $R = 0.082$ and $R_w = 0.092$ for 1325 independent reflections. The study shows that the niobouranates of monovalent ions constitute a new family where UO_7 and NbO_5 (or NbO_6) polyhedra are sharing edges and corners. Two structural types may occur: the first with polyhedra joined in such a way that tunnels are formed in which the monovalent ion is located (Ti in $\text{TiNb}_2\text{U}_2\text{O}_{11.5}$); the second with polyhedra linked in slabs, with the large cations between the slabs (K or Rb in KNbUO_6 or RbNbUO_6). In both cases, U^{6+} forms a collinear uranyl group normal to the plane of five secondary bonds. © 1987 Academic Press, Inc.

Introduction

Nous avons décrit récemment (1) un niobotitanouranate de césium et de potassium d'un type structural nouveau, orthorhombique *Amam* avec $a = 7,63$, $b = 10,92$, $c = 13,61$ Å.

Les trois composés qui viennent d'être synthétisés respectivement avec le thallium, le potassium, et le rubidium possèdent une maille de dimensions voisines. Ils ne peuvent toutefois pas être considérés comme isotypes du précédent puisqu'ils appartiennent à des groupes différents de celui-ci: le composé au thallium est de groupe *Pmnb*, les composés au rubidium et au potassium sont de groupe *Pcab*. D'ailleurs, en supposant un arrangement identique des

cations, l'absence de titane suppose, pour l'équilibre des charges, soit une augmentation du nombre d'anions, soit un changement de valence de l'uranium.

C'est pour résoudre ce problème et établir la formule de ces composés que nous en avons entrepris les études structurales.

Description des cristaux et études structurales

Les monocristaux ont été obtenus par chauffage à l'air dans un creuset de platine, pendant 15 heures, des mélanges de U_3O_8 , Nb_2O_5 et de carbonate monovalent dans les proportions atomiques suivantes: $1\text{U} + 1\text{Nb} + 2\text{Ti}$ à 1423 K, $1\text{U} + 1\text{Nb} + 6\text{Rb}$ à

TABLEAU I
CARACTERISTIQUES DES CRISTAUX

Ion monovalent	Tl	K	Rb
Système	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe	$Pmnb$ ou $P2_1nb$	$Pcab$	$Pcab$
$a(\text{Å})$	7,713(3)	7,579(2)	7,627(2)
$b(\text{Å})$	10,329(4)	11,321(4)	11,420(4)
$c(\text{Å})$	13,947(5)	15,259(5)	15,739(5)
Dx (g/cm^3)	6,3	4,73	4,97
$\mu\text{Mo}(\text{cm}^{-1})$	440	257	314
Dimensions (μm)	200 × 100 × 50	100 × 55 × 30	
Faces	—	(100)(100)(010) (010)(001)(001)	
Transmission		0,154–0,531	

1473 K, et 1U + 1Nb + 6K à 1573 K. Après refroidissement lent, on obtient dans les trois cas un mélange hétérogène où se distinguent des cristaux en forme de plaquette de couleur orange. Une analyse qualitative à la microsonde de Castaing montre qu'ils contiennent respectivement les éléments U, Nb, Tl; U, Nb, Rb; ou U, Nb, K.

Une étude sur films ayant établi que les cristaux de potassium et de rubidium étaient parfaitement isotopes, les mesures diffractométriques ne portent que sur le composé au thallium et sur celui au potassium.

Les caractéristiques des cristaux et les conditions des enregistrements diffractométriques sont reportées dans les tableaux I et II.

Les atomes U et Nb ayant été localisés à partir des sections de Patterson tridimensionnelles, les séries de Fourier font apparaître les autres atomes.

(a) Dans le cas du composé au thallium, on trouve quatre atomes de Tl statistiquement répartis sur 8 sites équivalents, et 48 atomes d'oxygène dont l'un (O(9)) a un facteur de température plus élevé que les autres. Avec un taux d'occupation de 0,75, nécessaire à l'équilibre des charges, son coefficient d'agitation thermique est du même ordre de grandeur que celui des autres atomes.

TABLEAU II
CARACTERISTIQUES DES ENREGISTREMENTS
DIFFRACOMETRIQUES

Ion monovalent	Tl	K
Diffractomètre	Philips PW1100-Monochromateur au graphite	
Longueur d'onde	$K\alpha$ Mo	
Vitesse de balayage	0,01°/sec	0,015°/sec
Limites de θ (°)	3–35	4–35
Raies de référence	$\overline{222}$ – $\overline{024}$ – $\overline{222}$	040– $\overline{243}$ – $\overline{243}$
Nombre de réflexions	1840 avec $I \geq 3\sigma(I)$	1325 avec $I \geq 3\sigma(I)$
R final	0,067	0,082
R_w	0,085	0,092

Des essais dans le groupe non centrosymétrique $P2_1nb$ montrent qu'aucun atome ne s'écarte de façon significative de la position centrosymétrique.

Des affinements par moindres carrés (AFINE, modification du programme Busing, Martin, et Levy (2)) effectués après la correction d'absorption de Robert, Tézé, Hervé, et Jeannin (3) conduisent aux positions finales décrites dans le tableau III. Elles impliquent la formule $(\text{TlNb}_2\text{U}_2\text{O}_{11,5})_4$.

(b) Dans le cas du composé au potassium, après positionnement des atomes U et Nb, les séries de Fourier font apparaître

TABLEAU III
PARAMETRES ATOMIQUES ($\times 10^4$) ET B_{eq} (Å^2) DE
 $\text{TlNb}_2\text{U}_2\text{O}_{11,5}$ $B_{\text{eq}} = \frac{1}{3}\sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$

	Taux d'occupation du site	x	y	z	B_{eq}
U(1)	1	$\frac{1}{2}$	2046(1)	2105(1)	1,71(0,1)
U(2)	1	$\frac{1}{2}$	8353(1)	7612(1)	1,71(0,1)
Nb	1	4992(2)	4609(1)	1090(1)	1,12(0,1)
Tl	0,5	0200(3)	8685(2)	0418(1)	3,5(0,1)
O(1)	1	$\frac{1}{2}$	1089(24)	1045(15)	3,6(1,1)
O(2)	1	$\frac{1}{2}$	4047(22)	1178(15)	2,4(0,8)
O(3)	1	$\frac{1}{2}$	4343(24)	6356(17)	2,8(1,0)
O(4)	1	5306(20)	2903(14)	1715(12)	2,6(0,6)
O(5)	1	$\frac{1}{2}$	5020(21)	8590(16)	2,3(0,8)
O(6)	1	$\frac{1}{2}$	2321(21)	8386(15)	2,4(0,9)
O(7)	1	$\frac{1}{2}$	8013(22)	1855(17)	3,2(1,0)
O(8)	1	0349(19)	5791(13)	2195(11)	2,3(0,6)
O(9)	0,75	0505(25)	6133(16)	0197(12)	1,9(0,7)

Note. Code de symétrie: i: x, y, z; ii: $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$; iii: $\frac{1}{2} + x, -y, -z$; iv: $-x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; v: $-x, -y, -z$; vi: $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; vii: $\frac{1}{2} - x, y, z$; viii: $x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$.

TABLEAU IV
PARAMETRES ATOMIQUES ($\times 10^4$) ET B_{eq} (\AA^2) DE
 KNbUO_6

Taux d'occupation du site		x	y	z	B_{eq}
U	1	1248(2)	228(1)	2593(1)	1,62(1)
Nb	1	3857(4)	7499(2)	1453(2)	1,61(1)
K(1)	0,64	3651(38)	2494(12)	912(11)	3,6(3)
K(2)	0,36	3625(34)	742(18)	200(17)	3,6(3)
O(1)	1	6287(29)	564(15)	1422(12)	1,4(1)
O(2)	1	1240(33)	1047(17)	1614(12)	1,8(1)
O(3)	1	1228(28)	7068(13)	1630(13)	1,6(1)
O(4)	1	3370(29)	9032(19)	2020(19)	3,2(3)
O(5)	1	9148(24)	8977(18)	2074(21)	3,4(3)
O(6)	1	3645(174)	7421(23)	340(16)	4,4(3)

Note. Code de symétrie: i: x, y, z ; ii: $\frac{1}{2} + x, -y, \frac{1}{2} - z$; iii: $-x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; iv: $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, -z$; v: $-x, -y, -z$; vi: $\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z$; vii: $x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; viii: $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$.

8 sites indépendants de poids voisin. Le calcul des distances entre les positions trouvées permet d'attribuer deux d'entre à l'atome K/2 qui se trouve donc, comme le thallium dans le cas précédent, en position statistique.

Après avoir appliqué une correction d'absorption par la méthode analytique de de Meulenaer et Tompa (4), les affinements par moindres carrés des positions atomiques, des multiplicateurs et des facteurs de température conduisent à la formule $(\text{KNbUO}_6)_8$ et aux positions finales qui figurent dans le tableau IV.

Les facteurs de diffusion sont extraits de 'International Tables for X-Ray Crystallography' (5) et la dispersion anormale a été prise en compte pour les atomes de U, Nb, et Tl. (Les listes des facteurs de structure et des facteurs de température anisotropes peuvent être obtenues auprès de l'auteur.)

Discussion

Les figures 1 et 2 représentent respectivement la projection de la structure de $\text{TiNb}_2\text{U}_2\text{O}_{11,5}$ et celle de la structure de KNbUO_6 selon la direction [100]. A titre de comparaison, la fig. 3 reproduit la structure

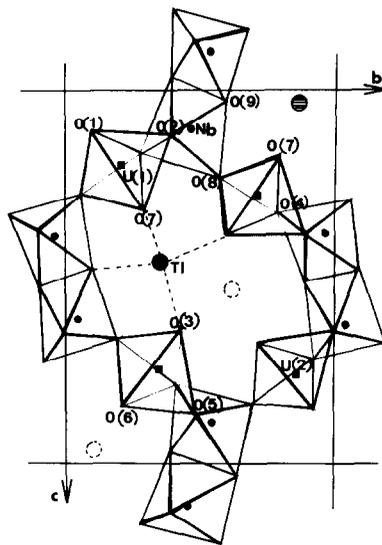


FIG. 1. Projection de la structure de $\text{TiNb}_2\text{U}_2\text{O}_{11,5}$ selon [100].

du niobotitanouranate de césium établie précédemment (1).

(a) $\text{TiNb}_2\text{U}_2\text{O}_{11,5}$

On constate que dans les composés $\text{TiNb}_2\text{U}_{11,5}$ et $\text{Cs}(\text{Nb},\text{Ti})\text{U}_2\text{O}_{11}$ pour lesquels

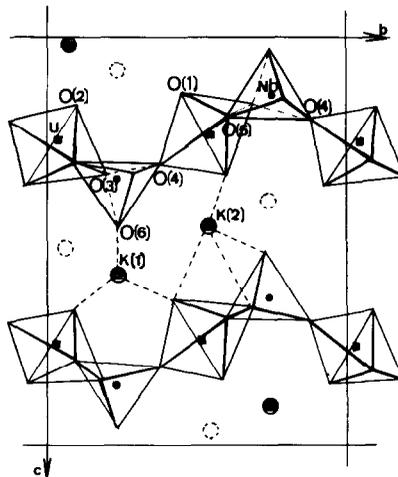


FIG. 2. Projection de la structure de KNbUO_6 selon [100] $0 \leq z \leq \frac{1}{2}$.

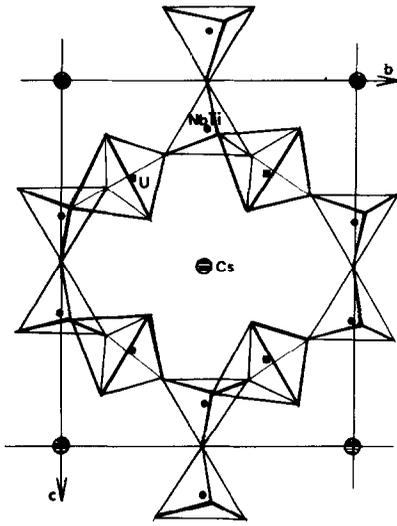


FIG. 3. Projection de la structure de $\text{Cs}(\text{Nb},\text{Ti})\text{U}_2\text{O}_{11}$ selon [100].

le nombre de cations est identique, l'enchaînement des polyèdres U et Nb est tout à fait voisin. Toutefois, pour compenser l'augmentation de charge due au remplacement de Ti^{4+} par Nb^{5+} , les atomes de niobium, au lieu d'être au centre de bipyramides triangulaires, sont au centre d'octaèdres joints par les arêtes O(9)–O(9). Lorsque ce site est lacunaire, dans une maille sur quatre, on retrouve l'environnement précédent. L'ion Tl^+ , plus petit que Cs^+ , se délocalise du centre des polyèdres de façon à se trouver au centre d'un prisme triangulaire monocappé par O(9) à une distance de 2,66 Å. Cette disposition est peut-être liée à la paire d'électrons $6s^2$ qui différencie l'ion Tl des alcalins.

Les distances et les angles figurent dans le tableau V. L'uranium forme une liaison uranyle avec les atomes O(7) et O(1) pour U(1), O(6) et O(3) pour U(2), pratiquement perpendiculaire au plan de cinq atomes d'oxygène qui se trouvent à une distance variant de 2,32 à 2,44 Å.

Les octaèdres NbO_6 sont très réguliers (Nb–O varie de 1,98 à 2,04 Å). Ils sont ac-

colés deux par deux par une arête, formant une entité $(\text{Nb}_2\text{O}_{10})$ avec une distance Nb–Nb très courte, de 3,14 Å. On y trouve aussi la plus courte distance O–O avec O(9)–O(9) = 2,53 Å. Les groupements $(\text{Nb}_2\text{O}_{10})$ sont liés par les arêtes ou par les sommets aux bipyramides pentagonales contenant l'uranium qui leur sont adjacentes.

Dans la direction [100] perpendiculaire au plan de la figure, les bipyramides pentagonales se superposent par l'intermédiaire de l'arête O(8)–O(4) tandis que les octaèdres sont liés par les sommets O(5) et O(2). Cet ensemble de polyèdres forme des canaux parallèles à [100] où se place le thallium.

TABLEAU V

DISTANCES CATIONS–ANIONS (Å) et angles (°) DANS LES POLYÈDRES DE $\text{TiNb}_2\text{U}_2\text{O}_{11,5}$

U(1)–O(7)	1,76(2)	O(7)–U(1)–O(1)	179,19(1,02)
–O(1)	1,78(2)	O(7)–U(1)–O(8)	88,9(6)
–O(8)	2,32(1)	(×2) O(7)–U(1)–O(4)	88,7(5)
–O(4)	2,40(1)	(×2) O(7)–U(1)–O(2)	87,4(9)
–O(2)	2,44(2)	O(1)–U(1)–O(8)	92,2(6)
		O(1)–U(1)–O(4)	90,9(5)
		O(1)–U(1)–O(2)	91,7(9)
U(2)–O(6)	1,75(2)	O(6)–U(2)–O(3)	177,9(1,02)
–O(3)	1,76(2)	O(6)–U(2)–O(4)	88,9(6)
–O(4)	2,33(1)	(×2) O(6)–U(2)–O(5)	83,2(8)
–O(5)	2,40(2)	O(6)–U(2)–O(8)	91,8(4)
–O(8)	2,44(1)	(×2) O(3)–U(2)–O(4)	89,7(7)
		O(3)–U(2)–O(5)	98,8(9)
		O(3)–U(2)–O(8)	89,1(5)
Nb –O(4)	1,98(1)	O(4)–Nb –O(8)	102,8(6)
–O(8)	1,98(1)	O(4)–Nb –O(9)	91,7(7)
–O(9)	1,99(2)	O(4)–Nb –O(2)	80,4(7)
–O(2)	2,011(7)	O(4)–Nb –O(5)	87,4(8)
–O(5)	2,022(7)	O(4)–Nb –O(9)	167,5(7)
–O(9)	2,04(2)	O(8)–Nb –O(9)	164,5(6)
		O(8)–Nb –O(2)	90,2(7)
		O(8)–Nb –O(5)	80,7(7)
		O(8)–Nb –O(9)	88,5(6)
Ti –O(9)	2,66(2)	O(9)–Ti –O(7)	77,2(6)
–O(7)	2,76(2)	O(9)–Ti –O(6)	76,8(6)
–O(6)	2,86(1)	O(9)–Ti –O(1)	93,5(6)
–O(1)	2,92(1)	O(9)–Ti –O(3)	94,2(6)
–O(3)	3,12(2)	O(9)–Ti –O(1)	139,1(5)
–O(1)	3,17(2)	O(9)–Ti –O(3)	137,4(5)
–O(3)	3,19(2)		
U(1)–Nb	3,565(1)		
–U(2)	3,8985(2)		
U(2)–Nb	3,561(2)		
Nb –Nb	3,146(3)		
Ti –Ti	3,548(5)		

TABLEAU VI
DISTANCES CATIONS-ANIONS (Å) ET ANGLES (°)
DANS LES POLYEDRES DE KNbUO₆

U	-O(1)	1,75(2)	O(1)-U	-O(2)	178,7(9)
	-O(2)	1,76(2)	O(1)-U	-O(5)	89,5(1,0)
	-O(5)	2,27(2)	O(1)-U	-O(4)	90,7(9)
	-O(4)	2,28(2)	O(1)-U	-O(3)	91,2(7)
	-O(3)	2,41(2)	O(1)-U	-O(4)	89,0(9)
	-O(4)	2,43(2)	O(1)-U	-O(5)	91,7(1,0)
			O(5)-U	-O(4)	89,5(8)
			O(5)-U	-O(3)	135,2(7)
			O(5)-U	-O(4)	70,6(8)
			O(5)-U	-O(5)	159,6(5)
			O(4)-U	-O(3)	135,3(8)
			O(4)-U	-O(4)	160,1(6)
			O(4)-U	-O(5)	70,2(8)
			O(3)-U	-O(4)	64,6(7)
			O(3)-U	-O(5)	65,2(7)
			O(4)-U	-O(5)	129,7(8)
Nb	-O(6)	1,71(3)	O(6)-Nb	-O(3)	103,7(4,0)
	-O(3)	1,88(2)	O(6)-Nb	-O(5)	118,8(1,3)
	-O(5)	1,93(2)	O(6)-Nb	-O(4)	115,8(1,6)
	-O(4)	1,97(2)	O(6)-Nb	-O(3)	92,0(4,3)
	-O(3)	2,07(2)	O(3)-Nb	-O(5)	92,6(0,8)
			O(3)-Nb	-O(4)	83,5(8)
			O(3)-Nb	-O(3)	164,2(1,2)
			O(5)-Nb	-O(4)	124,5(1,2)
			O(5)-Nb	-O(3)	80,9(7)
			O(4)-Nb	-O(3)	88,3(8)
K(1)-O(6)		2,58(9)	K(2)-O(1)		2,72(3)
-O(2)		2,68(3)	-O(6)		2,76(9)
-O(2)		2,78(3)	-O(2)		2,86(3)
-O(6)		2,80(1)	-O(1)		2,88(3)
-O(1)		2,94(3)	-O(6)		2,98(9)
-O(1)		3,06(3)	-O(3)		3,17(3)
U	-Nb	3,467(3)			
	-U	3,8351(3)			
	-K(2)	4,02(3)			
	-K(1)	4,06(2)			
Nb	-K(2)	3,71(2)			
	-Nb	3,789(0)			
	-K(1)	4,02(2)			

(b) KNbUO₆ et RbNbUO₆

Bien que de mailles métriquement très proches des précédentes, ces composés appartiennent à un type structural différent en raison du nombre double d'atomes alcalins.

Les polyèdres entourant l'uranium et le niobium y demeurent identiques, mais leur

enchainement ne se ferme plus en canaux (Fig. 2): ils s'alignent en chaînes zigzagantes parallèles à [010] qui se superposent en feuillets. L'alcalin s'insère entre ces feuillets, réparti statistiquement sur deux sites, K(1) et K(2), qui lui offrent un entourage de six atomes d'oxytène à des distances moyennes de 2,81 et 2,89 Å dans le cas de KNbUO₆.

Les distances et les angles des polyèdres de la structure figurent dans le tableau VI.

L'uranium forme, avec les atomes O(1) et O(2), une liaison uranyle de 1,75 Å perpendiculaire au plan de cinq atomes situés à des distances variant de 2,27 à 2,42 Å.

Le niobium se trouve, comme dans Cs(Nb,Ti)U₂O₁₁ au centre de bipyramides triangulaires, à des distances variant de 1,71 à 2,07 Å. Ces pyramides sont liées par une arête et un sommet aux bipyramides pentagonales UO₇ adjacentes. Entre les oxygènes, la distance la plus courte est O(4)-O(3) = 2,57 Å. Dans la direction [100], l'empilement se fait de la même façon que dans le composé au thallium: par les arêtes O(4)-O(5) pour les bipyramides pentagonales et par les sommets O(3) pour les bipyramides triangulaires.

Le squelette de la structure est donc constitué d'éléments de composition (NbUO₆)⁻ groupés en feuillets au lieu d'anneaux superposés de composition (Nb₂U₂O_{11,5})⁻ ou ((Nb,Ti)U₂O₁₁)⁻. Cette disposition explique la difficulté rencontrée pour isoler un monocristal exploitable: le clivage facile selon les plans (001) induit des glissements favorisés par la faiblesse de la liaison de l'atome O(6). Sur le plan des affinements, ce fait se traduit par une agitation thermique plus élevée pour cet atome que pour les autres atomes d'oxygène. Cet effet est encore renforcé par le fait que O(6) est lié à deux atomes, K(1) et K(2), dont l'occupation est statistique, ce qui lui donne, en *x*, une position mal définie (tableau IV).

En conclusion, les niobouranates d'ions monovalents forment une nouvelle famille

cristallochimique caractérisée par une quantité égale d'ions U^{6+} et Nb^{5+} (ou $Nb,Ti^{4,5+}$). L'uranium y est entouré d'un polygône constitué par une liaison uranyle perpendiculaire au plane de cinq anions.

Ces composés peuvent appartenir à deux types structuraux:

(i) un type structural en feuillets lorsque l'ion monovalent qui s'insère entre les feuillets est présent en quantité égale à celle des autres cations: c'est le cas de $KNbUO_6$ et de $RbNbUO_6$

(ii) un type structural en tunnels lorsque la teneur en ion monovalent est deux fois moins importante. Le gros cation se place alors à l'intérieur de canaux infinis. C'est le cas de $A(Nb,Ti)U_2O_{11}$ ($A = K,Cs$) et de $TiNb_2U_2O_{11,5}$.

Dans un cas comme dans l'autre, la cation monovalent, qui peut avoir le choix entre plusieurs positions, remplit les conditions voulues pour être le siège d'échanges cationiques faciles.

Références

1. M. GASPERIN, *Acta Crystallogr. Sect. C* **42**, 136 (1986).
2. W. R. BUSING, K. O. MARTIN, ET H. A. LEVY, ORFLS Report ORNL-TN 305, Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tennessee, 1963.
3. F. ROBERT, A. TEZE, G. HERVE, ET J. JEANNIN, *Acta Crystallogr. Sect. B* **36**, 11 (1980).
4. J. DE MEULENAER ET H. TOMPA, *Acta Crystallogr.* **19**, 1014 (1965).
5. "International Tables for X-Ray Crystallography" Tome IV, Kynoch Press, Birmingham, 1974.