Sur les composés Na_3TO_4 ($\text{T} = \text{Nb}, \text{Ta}$ et Ru). Structure cristalline de Na_3NbO_4

Jacques Darriet, Jean Galy

► To cite this version:

Jacques Darriet, Jean Galy. Sur les composés Na_3TO_4 ($\text{T} = \text{Nb}, \text{Ta}$ et Ru). Structure cristalline de Na_3NbO_4 . Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, 1974, 97, pp.3-5.
hal-00128588

HAL Id: hal-00128588

<https://hal.science/hal-00128588>

Submitted on 11 Jan 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Sur les composés Na_3TO_4 ($\text{T} = \text{Nb}$, Ta et Ru). Structure cristalline de Na_3NbO_4

par JACQUES DARRIET et JEAN GALY,

Service de chimie minérale structurale, associé au C. N. R. S., Université de Bordeaux I⁽¹⁾.

Résumé. — Les phases Na_3TO_4 avec $\text{T} = \text{Nb}$, Ta , Ru cristallisent dans le système monoclinique avec le groupe spatial $\text{C}2/m$ ($Z = 8$). La structure cristalline est une sur-structure d'un réseau de type NaCl. Parallèlement à l'axe b les cations comportent trois types d'ordre différents.

La structure est comparée à celle de Na_3BiO_4 et de Na_3SbO_4 .

Na_3TO_4 ($\text{T} = \text{Nb}$, Ta and Ru) compounds.

Abstract. — Na_3TO_4 with $\text{T} = \text{Nb}$, Ta , Ru crystallize in the monoclinic system, space group $\text{C}2/m$ ($Z = 8$). The structure is an ordered NaCl lattice with three different types of cationic ordering in string parallel to the b — axis.

The structure is compared with that of Na_3BiO_4 and Na_3SbO_4 .

L'orthoniobate Na_3NbO_4 et l'orthotantalate Na_3TaO_4 ont fait l'objet de nombreux travaux tant sur le plan cristallographique que physique (Barker *et al.*, 1972 ; Blasse *et al.*, 1972 ; Bouillaud, 1965 et 1967 ; Whiston *et al.*, 1965 ; Reisman *et al.*, 1958). Ces deux composés comportent deux variétés allotropiques : une variété c. f. c. de type NaCl dont les conditions de préparation diffèrent suivant les auteurs et une variété de symétrie monoclinique qui n'aurait jamais pu être isolée ; le spectre de poudre obtenu était interprété par les auteurs antérieurs comme correspondant à un mélange des deux variétés. Les paramètres cristallins des deux phases étaient déduits des spectres de poudre.

Dans une note récente, Darriet *et al.* (1973) ont montré par une étude sur monocristal que le diagramme attribué au mélange des deux variétés caractérisait en réalité une phase unique de symétrie monoclinique, mais comportant un sous-réseau de type NaCl. De plus nous avons mis en évidence un hyporuthénate Na_3RuO_4 isotype de cette variété monoclinique de Na_3NbO_4 et Na_3TaO_4 . La variété c. f. c. de type NaCl de Na_3RuO_4 signalés par Scholder *et al.* (1964) n'avait pu être isolée.

Il a donc paru intéressant de déterminer la structure cristalline de cette variété monoclinique des composés Na_3TO_4 ($\text{T} = \text{Nb}$, Ta et Ru) de manière à préciser l'ordre entre les atomes de sodium et de l'élément T ($\text{T} = \text{Nb}$, Ta et Ru). Ce travail a été entrepris sur un monocristal de Na_3NbO_4 .

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES.

Des monocristaux de Na_3NbO_4 ont été préparés par fusion à $1\,100^\circ\text{C}$ et refroidissement très lent

TABEAU I.

Spectre X de poudre des composés Na_3TO_4 ($\text{T} = \text{Nb}$, Ta et Ru).

Na_3NbO_4				Na_3TaO_4				Na_3RuO_4			
I	d obs.	d calc.	h k l	I	d obs.	d calc.	h k l	I	d obs.	d calc.	h k l
F	8.16	8.16	1 1 0	F	8.18	8.17	1 1 0	F	8.05	8.02	1 1 0
m	6.52	6.49	0 2 0	m	6.53	6.50	0 2 0	m	6.38	6.38	0 2 0
TF	5.42	5.42	0 0 1	TF	5.43	5.43	0 0 1	TF	5.33	5.34	0 0 1
m	5.17	5.17	1 1 1	m	5.19	5.19	1 1 1	m	5.12	5.12	1 1 1
m	4.17	4.16	0 2 1	m	4.17	4.17	0 2 1	f	4.10	4.10	0 2 1
m	4.08	4.08	2 2 0	m	4.09	4.08	2 2 0	m	4.01	4.01	2 2 0
m	4.00	4.00	1 3 0	m	4.02	4.01	1 3 0	f	3.94	3.93	1 3 0
m	3.76	3.76	2 2 1	m	3.78	3.77	2 2 1	m	3.72	3.72	2 2 1
f	3.43	3.43	1 3 1	f	3.44	3.44	1 3 1	tf	3.39	3.38	1 3 1
tf	3.39	3.40	3 1 1	f	3.41	3.41	3 1 1	tf	3.36	3.36	3 1 1
f	3.38	3.38	3 1 0	f	3.39	3.38	3 1 0	tf	3.32	3.32	3 1 0
f	3.04	3.04	1 3 1	f	3.05	3.04	1 3 1	tf	2.991	2.991	1 3 1
tf	2.918	2.918	2 2 1	tf	2.919	2.919	2 2 1	tf	2.867	2.863	2 2 1
tf	2.796	2.796	1 1 2	tf	2.805	2.805	1 1 2	tf	2.763	2.763	1 1 2
m	2.763	2.761	2 4 0	F	2.763	2.763	2 4 0	m	2.716	(2.715)	4 0 1
m	2.747	2.746	4 0 1	m	2.756	2.752	4 0 1	m	(2.713)	2.713	2 4 0
m	2.713	2.710	0 0 2	m	2.715	2.715	0 0 2	m	2.671	2.671	0 0 2
F	2.657	2.655	2 4 1	m	2.662	2.650	2 4 1	F	2.618	2.616	2 4 1
m	2.621	2.623	4 0 0	m	2.625	2.623	4 0 0	m	2.581	2.580	4 0 0
tf	2.586	2.586	2 2 2	tf	2.597	2.594	2 2 2	tf	2.557	2.559	2 2 2
tf	2.524	2.525	3 1 1	tf	2.527	2.527	3 1 1	tf	2.476	2.477	3 1 1
TF	2.306	2.306	4 0 2	F	2.316	2.311	4 0 2	F	2.287	2.287	4 0 2
tf	2.126	2.128	2 4 2	TF	2.306	2.304	2 4 1	TF	2.263	2.260	2 4 1
tf	1.990	1.991	5 1 2	tf	2.137	2.138	2 4 2	tf	2.103	2.101	2 4 2
tf	1.843	1.844	3 1 2	tf	2.000	1.997	5 1 2	f	1.971	1.971	5 1 2
tf	1.829	1.829	3 1 1	tf	1.846	1.846	3 1 2	tf	1.808	1.810	3 1 2
tf	1.827	1.827	1 7 0	tf	1.830	1.831	5 3 2	tf	1.808	1.807	5 3 2
tf	1.827	1.827	5 3 2	tf	1.799	1.794	4 0 3	f	1.774	1.775	4 0 3
tf	1.791	1.792	4 0 3	tf	1.786	1.786	2 4 2	f	1.753	1.753	2 4 2
f	1.784	1.784	2 4 2	tf	1.737	1.735	1 3 3	tf	1.706	1.707	1 3 3
f	1.784	1.783	6 2 1	m	1.655	1.654	2 4 3	m	1.629	1.629	2 4 3
tf	1.728	1.731	1 3 3	m	1.633	(1.634)	5 5 0	m	1.604	(1.605)	5 5 0
tf	1.724	1.727	4 2 3	m	1.633	(1.633)	4 0 2	m	1.604	(1.602)	4 0 2
tf	1.724	1.724	3 3 3	m	1.624	1.624	0 8 0	m	1.594	1.595	0 8 0
m	1.652	1.650	2 4 3	m	1.613	1.612	6 4 1	m	1.586	1.587	6 4 1
m	1.632	1.633	4 0 2								
f	1.626	(1.632)	5 5 0								
f	1.626	1.624	0 8 0								
m	1.610	1.610	6 4 1								

de la poudre correspondante. A partir d'un monocristal de forme quasi sphérique les données cristallographiques ont été déterminées, par diffraction des rayons X, par les méthodes classiques (Laüe, Bragg, Weissenberg). Celles des phases correspondantes du tantale et du ruthénium ont été déterminées par indexation des spectres de poudre (tableau I et II).

(1) 351, cours de la Libération, 33405 Talence (France).

TABLEAU II.

Données cristallographiques des composés
 Na_3TO_4 . T = (Nb, Ta, Ru).

Phase	Symétrie	Groupe spatial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β°	d obs.	d calc.	Z
Na_3NbO_4	monocl.	C2.CmouC2 m	11,126	12,988	5,746	109,41	3,84	3,83	8
Na_3TaO_4	monocl.	C2.CmouC2 m	11,144	12,996	5,763	109,55	5,28	5,30	8
Na_3RuO_4	monocl.	C2.CmouC2 m	10,982	12,760	5,683	110,02	4,13	4,15	8

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE DE Na_3NbO_4 .

934 réflexions ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf Nonius CAD 3 (radiation $\text{MoK}\alpha$, monochromateur à lame de graphite). Ces intensités ont seulement été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation.

Positions des atomes.

Les coordonnées des atomes de niobium ont été obtenues à partir de la fonction de Patterson P ($u\ v\ w$). Les positions des six atomes de sodium et des cinq atomes d'oxygène ont été déterminées par calcul de répartition de densités électroniques et de fonctions différences successives. L'indice R est alors de l'ordre de 0,12.

Affinement de la structure.

Après plusieurs cycles d'affinement effectués à l'aide d'une méthode de moindres carrés l'indice R a été abaissé jusqu'à la valeur $R = 0,054$. Les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation⁽¹⁾ thermiques isotropes sont donnés au tableau III. Au tableau IV sont rassemblés les principales distances interatomiques⁽¹⁾.

TABLEAU III.

Coordonnées réduites des atomes avec écart type de Na_3NbO_4 .

Atomes	Positions	x c (x)	y c (y)	z c (z)	B(A) ² c (B)
Nb ₁	4(g)	0	0,13319 (4)	0	0,556 (7)
Nb ₂	4(i)	0,26051 (5)	0	0,03133 (9)	0,563 (7)
Na ₁	4(g)	0	0,3764 (2)	0	0,77 (4)
Na ₂	4(e)	1/4	1/4	0	0,72 (4)
Na ₃	8(j)	0,2441 (2)	0,1267 (2)	0,5226 (4)	0,92 (3)
Na ₄	2(c)	0	0	1/2	0,68 (6)
Na ₅	4(h)	0	0,2593 (3)	1/2	1,08 (4)
Na ₆	2(d)	0	1/2	1/2	1,88 (8)
O ₁	4(i)	0,1121 (4)	0	0,1938 (8)	0,47 (7)
O ₂	8(j)	0,1030 (3)	0,2256 (3)	0,2262 (6)	0,51 (5)
O ₃	4(i)	0,1583 (4)	1/2	0,2031 (8)	0,41 (7)
O ₄	8(j)	0,1185 (3)	0,1102 (3)	0,8140 (6)	0,41 (5)
O ₅	8(j)	0,1477 (3)	0,3935 (3)	0,7681 (6)	0,49 (5)

(1) Les facteurs de structure observés et calculés peuvent être consultés auprès des auteurs.

TABLEAU IV.

Distances interatomiques de Na_3NbO_4 .

$2\text{Nb}_1\text{-O}_1$	2,206 (3)	$\text{Na}_3\text{-O}_2$	2,651 (4)	$\text{O}_2\text{-O}_2$	2,837 (5)	$\text{O}_4\text{-O}_5$	2,895 (5)
$2\text{Nb}_1\text{-O}_2$	1,858 (3)	$\text{Na}_3\text{-O}_3$	2,376 (4)	$\text{O}_2\text{-O}_4$	3,831 (5)	$\text{O}_5\text{-O}_5$	3,682 (5)
$2\text{Nb}_1\text{-O}_4$	1,976 (3)	$\text{Na}_3\text{-O}_4$	2,521 (4)	$\text{O}_2\text{-O}_5$	3,167 (5)	$\text{O}_1\text{-O}_2$	2,940 (5)
$\text{Nb}_2\text{-O}_1$	2,151 (3)	$4\text{Nb}_2\text{-O}_4$	2,337 (4)	$\text{O}_2\text{-O}_5$	3,549 (5)	$\text{O}_5\text{-O}_5$	2,766 (5)
$\text{Nb}_2\text{-O}_2$	1,854 (3)	$2\text{Nb}_2\text{-O}_1$	2,471 (3)	$\text{O}_2\text{-O}_5$	2,828 (5)	$\text{O}_2\text{-O}_3$	3,627 (5)
$2\text{Nb}_2\text{-O}_5$	1,871 (3)	$2\text{Nb}_5\text{-O}_2$	2,276 (4)	$\text{O}_2\text{-O}_5$	3,697 (5)	$\text{O}_4\text{-O}_5$	2,865 (5)
$2\text{Nb}_2\text{-O}_4$	2,190 (3)	$2\text{Nb}_5\text{-O}_4$	2,676 (4)	$\text{O}_2\text{-O}_4$	3,646 (5)	$\text{O}_4\text{-O}_5$	3,710 (5)
$2\text{Nb}_5\text{-O}_2$	2,418 (3)	$2\text{Nb}_5\text{-O}_5$	2,536 (4)	$\text{O}_2\text{-O}_4$	2,856 (5)		
$2\text{Nb}_5\text{-O}_4$	2,182 (3)	$2\text{Nb}_6\text{-O}_3$	2,830 (3)	$\text{O}_2\text{-O}_5$	3,763 (5)		
$2\text{Nb}_5\text{-O}_5$	2,445 (3)	$4\text{Nb}_6\text{-O}_5$	2,303 (3)	$\text{O}_3\text{-O}_5$	2,825 (5)		
$2\text{Nb}_6\text{-O}_3$	2,424 (3)	$\text{O}_1\text{-O}_5$	2,952 (5)	$\text{O}_3\text{-O}_5$	3,520 (5)		
$2\text{Nb}_6\text{-O}_5$	2,354 (3)	$\text{O}_1\text{-O}_4$	2,925 (5)	$\text{O}_3\text{-O}_5$	3,567 (5)		
$2\text{Nb}_6\text{-O}_5$	2,353 (3)	$\text{O}_1\text{-O}_4$	3,819 (5)	$\text{O}_3\text{-O}_5$	3,729 (5)		
$\text{Na}_1\text{-O}_2$	2,289 (4)	$\text{O}_1\text{-O}_1$	2,737 (4)	$\text{O}_5\text{-O}_5$	2,896 (5)		
$\text{Na}_2\text{-O}_2$	2,567 (4)	$\text{O}_1\text{-O}_4$	2,630 (5)	$\text{O}_5\text{-O}_5$	3,557 (5)		
$\text{Na}_3\text{-O}_1$	2,288 (4)	$\text{O}_2\text{-O}_5$	3,578 (5)	$\text{O}_5\text{-O}_5$	3,694 (5)		

Description de la structure.

La figure 1 représente une projection sur le plan (010) de la structure de Na_3NbO_4 monoclinique.

FIG. 1. — Projection de la structure cristalline de Na_3NbO_4 sur le plan xOz .

Une représentation spatiale idéalisée de la structure est donnée à la figure 2.

Les atomes d'oxygène constituent un réseau cubique à faces centrées quasi parfait dans lequel s'insèrent en sites octaédriques le sodium et l'élément de transition. Les octaèdres NaO_6 sont nettement plus déformés que ceux du niobium. Les distances Na-O varient de 2,28 à 2,83 Å, alors que les distances Nb-O sont comprises entre 1,85 et 2,21 Å.

L'ordre entre les deux types de cations entraîne le passage de la symétrie cubique à la symétrie monoclinique.

FIG. 2. — Représentation spatiale idéalisée de la structure cristalline des phases Na_3TO_4 ($T = \text{Nb, Ta, Ru}$).

DISCUSSION.

Schwedes *et al.* (1972) ont mis en évidence les phases Na_3SbO_4 et Na_3BiO_4 et déterminé leur structure cristalline. Elles cristallisent dans le système monoclinique ; les spectres X sont caractérisés par un très fort sous-réseau de type NaCl. Un schéma structural est donné à la figure 3. Pour faciliter la comparaison avec nos résultats, les axes cristallographiques Ox et Oy ont été permutés.

L'analogie entre la structure de ces auteurs et la nôtre est évidemment importante, puisque le réseau cristallin dans les deux cas est de type NaCl déformé. La différence observée provient cepen-

dant de l'ordre entre le sodium et l'élément de transition au sein des plans cationiques parallèles à xOy . Dans les deux types structuraux on observe une alternance de plans contenant uniquement le sodium et de plans dans lesquels le sodium et l'élément pentavalent sont en quantités égales. Les structures diffèrent par l'agencement de ceux-ci.

FIG. 3. — Représentation spatiale idéalisée de la structure cristalline des phases Na_3TO_4 ($T = \text{Bi, Sb}$).

Au sein des phases Na_3SbO_4 ou Na_3BiO_4 les octaèdres NaO_6 d'une part SbO_6 ou BiO_6 d'autre part forment des chaînes en zig-zag parallèles à l'axe Ox . Dans les phases Na_3NbO_4 , Na_3TaO_4 et Na_3RuO_4 les octaèdres TO_6 sont groupés par quatre, formant des ensembles $(\text{T}_4\text{O}_{16})^{12-}$ isolés les uns des autres au sein du même plan ordonné par une couronne de 10 octaèdres NaO_6 . Ce caractère structural permet de comprendre le comportement magnétique de la phase Na_3RuO_4 qui suit une loi de Curie-Weiss, impliquant une localisation des électrons d du ruthénium dans l'intervalle de température étudié (77 à 600 K).

Manuscrit reçu le 26 novembre 1973.
Accepté pour publication le 16 janvier 1974.

BIBLIOGRAPHIE

- BARKER, M. G. et WOOD, D. J. (1972). — *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 9.
- BLASSE, G. et Van den HEUVEL, G. P. M. (1972). — *Mat. Res. Bull.*, 7, 1041.
- BOUILLAUD, Y. (1965). — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2, 519.
- BOUILLAUD, Y. (1967). — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 10, 3879.
- DARRIET, J. et VIDAL, A. — *C. R. Acad. Sci.*, en cours de parution.
- REISMAN, A., HOLTZBERG, F. et BANKS, E. (1958). — *J. amer. chem. Soc.*, U. S. A., 80, 37.
- SCHOLDER, R. et GLÄSER, H. (1964). — *Z. anorg. allg. Chem.*, Dtsch., 327, 15.
- SCHWEDES, B. et HOPPE, R. (1972). — *Z. anorg. allg. Chem.*, Dtsch., 393, 136.
- WHISTON, C. D. et SMITH, A. J. (1965). — *Acta crystallogr. Danem.*, 19, 169.