

Sur une Déformation Inédite du Réseau de Type Fluorine. Structure Cristalline des Phases $M\text{Te}_3\text{O}_8$ ($M=\text{Ti}, \text{Sn}, \text{Hf}, \text{Zr}$)

PAR GEORGES MEUNIER ET JEAN GALY

Service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C.N.R.S., 351, cours de la Libération, 33-Talence, France

(Reçu le 20 avril 1970)

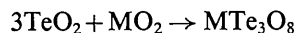
TiTe_3O_8 , SnTe_3O_8 , HfTe_3O_8 and ZrTe_3O_8 are cubic with $a_{\text{Ti}}=10.956$, $a_{\text{Sn}}=11.144$, $a_{\text{Hf}}=11.291$ and $a_{\text{Zr}}=11.308$ Å and the space group $Ia\bar{3}$. The structure has been determined on a TiTe_3O_8 single crystal. The cations form an ordered f.c.c. subcell. The titanium atom has an octahedral coordination and the tellurium atom is surrounded as in paratellurite TeO_2 . The structural relations with the fluorite array have been established. The SnTe_3O_8 , HfTe_3O_8 and ZrTe_3O_8 structures determined from powder patterns are isostructural with that of TiTe_3O_8 .

L'étude des systèmes $\text{TeO}_2\text{-MO}_2$, où M peut être le titane, l'étain, le hafnium ou le zirconium, permet de mettre en évidence des phases originales de formule $M\text{Te}_3\text{O}_8$ et de symétrie cubique. Bayer (1962, 1969) a préparé trois d'entre elles ($M=\text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}$), pour lesquelles il suggère une structure voisine de celle de In_2O_3 , c'est-à-dire de la variété C des oxydes de terres rares (Zachariasen, 1928; Pauling & Shappell, 1930). Déterminant les températures de fusion et d'ébullition de ZrTe_3O_8 , Sorrell (1968) a jugé préférable d'envisager une structure de type fluorine.

Nous avons pu montrer que ces phases, bien que présentant d'incontestables similitudes structurales avec les structures envisagées, en particulier celle de la fluorine, constituaient en fait une famille d'un type structural inédit (Galy & Meunier, 1969).

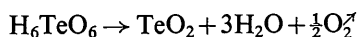
Préparation et identification des phases $M\text{Te}_3\text{O}_8$

Les phases $M\text{Te}_3\text{O}_8$ ($M=\text{Ti}, \text{Sn}, \text{Hf}, \text{Zr}$) ont été préparées à partir de mélanges en quantité stoechiométrique d'oxydes TeO_2 et MO_2 finement pulvérisés:



On opérait soit en tube scellé de vycor, soit sous pression d'oxygène de $\frac{1}{2}$ d'atmosphère. Deux traitements thermiques de 12 heures séparés par un broyage étaient effectués à 700°C.

L'oxyde de tellure de départ était obtenu par dégradation thermique à 600°C de l'acide orthotellurique:



Les spectres de poudre des phases $M\text{Te}_3\text{O}_8$ sont don-

nés à la Fig. 1. Ils s'indexent dans le système cubique centré. Les données cristallographiques relatives aux divers composés sont rassemblées au Tableau 1. Les paramètres varient de manière continue en fonction de la taille du cation M^{4+} , comme l'indique la Fig. 2.

La fusion du composé TiTe_3O_8 ($T_F=846^\circ\text{C}$) suivie d'un refroidissement lent nous a permis d'obtenir des monocristaux. Le monocristal choisi pour l'étude structurale se présentait sous forme d'un petit cube de 0,025 mm d'arête.

Structure cristalline de TiTe_3O_8

L'examen des diagrammes de Laue confirme la symétrie cubique. Les réflexions $hk0$, $hk1$, $hk2$, $hk3$ et $hk4$

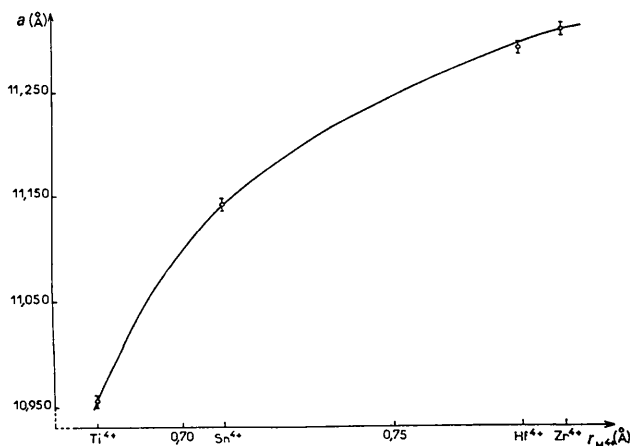


Fig. 2. Evolution du paramètre a en fonction de M^{4+} .

Tableau 1. Données cristallographiques des phases $M\text{Te}_3\text{O}_8$

M	Ti	Sn	Hf	Zr
a	$10,956 \pm 0,003$ Å	$11,144 \pm 0,003$ Å	$11,291 \pm 0,003$ Å	$11,308 \pm 0,003$ Å
d	$5,64 \pm 0,02$	$6,02 \pm 0,02$	$6,32 \pm 0,02$	$5,50 \pm 0,02$
d_z	5,65	6,04	6,36	5,53
Z	8	8	8	8



A = CaF_2 ; B = TiTe_3O_8 ; C = SnTe_3O_8 ; D = HfTe_3O_8 ; E = ZrTe_3O_8 . Fig. 1. Spectres X des phases MTe_3O_8 ($\text{Cu } K\alpha$).

ont été enregistrées à l'aide d'une chambre de Weissenberg munie d'un dispositif d'intégration (rayonnement Cu $K\alpha$). L'intensité diffusée par les divers plans hkl a été mesurée sur les films à l'aide d'un microdensitomètre. Les intensités mesurées ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation et d'absorption ($\mu R = 1,5$). Les facteurs de diffusion du titane, du tellure et de l'oxygène se déduisent des valeurs données par *International Tables for X-ray Crystallography* (1965). Tous les calculs ont été réalisés sur IBM 1130 (Programmes M. Saux et J. Galy).

Détermination de la structure

Les règles d'existence des réflexions relevées sur les clichés de Weissenberg sont les suivantes:

$$\begin{array}{ll} hkl & h+k+l=2n \\ hk0 & h=2n \quad (k=2n) \quad \text{O} . \end{array}$$

Elles impliquent pour la symétrie cubique le groupe spatial $T_h^7, Ia3$. L'indexation des spectres de poudre se trouve confirmée (Tableaux 2, 6, 7 et 8).

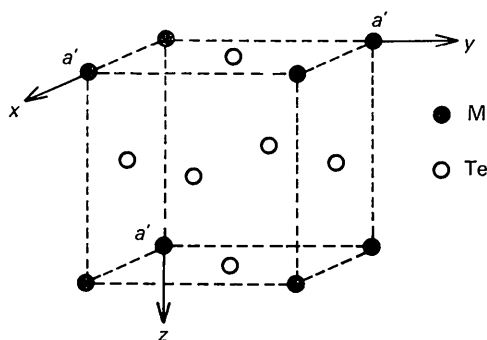


Fig. 3. Ordre des cations M^{4+} et Te^{4+} dans la sous-maille de type fluorine.

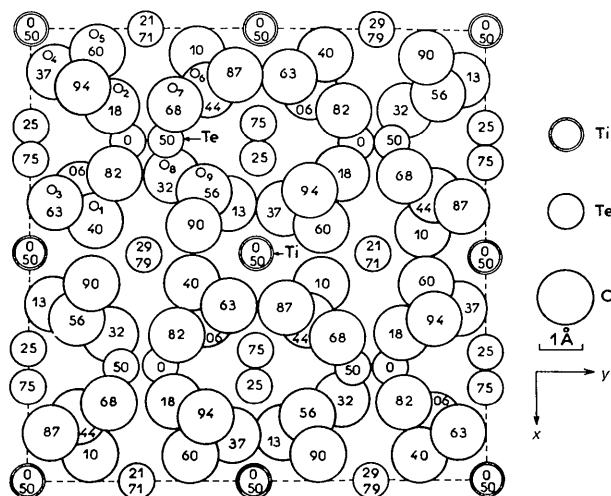


Fig. 4. Projection de la structure de $TiTe_3O_8$ sur le plan (001) (Cotes $z \times 100$).

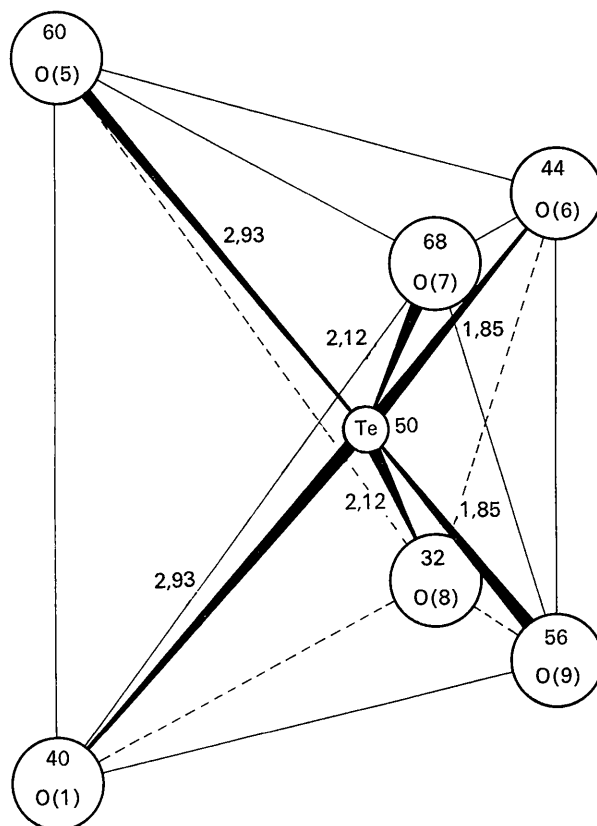


Fig. 5. Environnement oxygéné du tellure (distances en Å).

Tableau 2. Indexation et distances réticulaires de $TiTe_3O_8$

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>I</i>
2	0	0	5,47	5,48	<i>if</i>
2	1	1	4,47	4,48	<i>F</i>
2	2	0	3,873	3,874	<i>f</i>
2	2	2	3,162	3,163	<i>TTF</i>
3	2	1	2,927	2,928	<i>m</i>
4	0	0	2,739	2,739	<i>F</i>
4	1	1	2,582	2,582	<i>m</i>
4	2	0	2,450	2,450	<i>f</i>
3	3	2	2,336	2,336	<i>if</i>
4	2	2	2,236	2,236	<i>if</i>
4	3	1	2,149	2,149	<i>f</i>
5	2	1	2,000	2,000	<i>if</i>
4	4	0	1,937	1,937	<i>F</i>
4	3	3	1,879	1,879	<i>f</i>
4	4	2	1,826	1,826	<i>if</i>
6	0	0			
5	3	2	1,777	1,777	<i>f</i>
6	1	1			
6	2	0			
5	4	1	1,690	1,691	<i>f</i>
6	2	2	1,651	1,652	<i>m</i>
6	3	1	1,615	1,615	<i>f</i>
4	4	4	1,581	1,581	<i>f</i>
5	4	3	1,549	1,549	<i>f</i>
6	4	0	1,519	1,519	<i>if</i>

Nous avons joint à la Fig. 1 le spectre X de CaF_2 ($a_{CaF_2} = 5,4626 \text{ \AA}$). On constate que les raies de CaF_2 coïncident pratiquement avec quelques-unes des raies

les plus intenses de TiTe_3O_8 . Il nous a donc paru raisonnable d'en déduire la structure à partir d'une sous-maille de type fluorine de paramètre $a' = a_{\text{TiTe}_3\text{O}_8}/2$. Le titane était placé au sommet de ce cube et le tellure au milieu des faces (Fig. 3): la répétition de ce motif conduit à une maille de type centré huit fois plus grande. Dans la maille réelle (groupe spatial $Ia3$) le titane et le tellure occupent des positions particulières à 8, 8(a), et 24 équivalents, 24(d) respectivement en accord avec la formulation TiTe_3O_8 (rapport Ti/Te = $\frac{1}{3}$).

Les 64 atomes d'oxygène ont été répartis dans deux positions cristallographiques: l'une à 48 équivalents, 48(e), l'autre à 16 équivalents, 16(c). Les cotes choisies pour ces anions permettaient de reconstituer autour des atomes de titane et de tellure un polyèdre de coordination cubique.

Plusieurs cycles d'affinement utilisant une méthode de moindres carrés ont alors été entrepris.

Le facteur de confiance a été finalement abaissé jusqu'à la valeur $R=0,054$ pour les 238 réflexions hkl observées.

Les coordonnées réduites et les paramètres d'agitation thermique sont donnés au Tableau 3. Les distances

interatomiques Ti-O et Te-O, ainsi que les principaux angles de liaison O-Te-O sont portés au Tableau 4.

Le Tableau 5 groupe les valeurs des facteurs de structure observés et calculés.

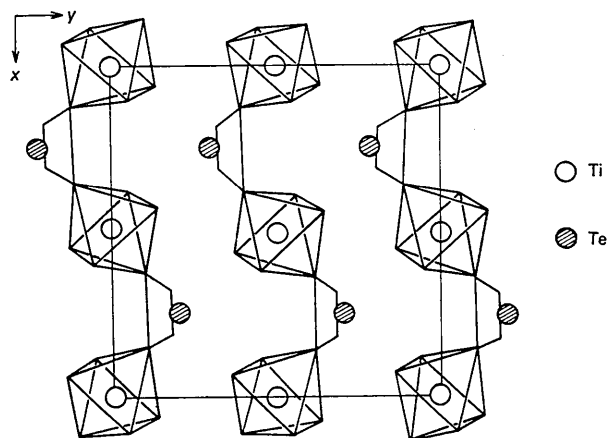


Fig. 6. Enchaînement des polyèdres de coordination du Ti et du Te dans un plan de cote $\frac{1}{2}$.

Tableau 3. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique pour les composés MTe_3O_8

(M = Ti, Sn, Hf, Zr)

Composés	Atomes	x	y	z	B	Position	Facteur de reliabilité
TiTe_3O_8	Ti	0	0	0	0,57 Å ²	8 (a)	5,4%
	Te	0,210 ₁	0	$\frac{1}{4}$	0,75	24 (d)	
	O(1)	0,440	0,133	0,396	1,40	48 (e)	
	O(2)	0,175	0,175	0,175	0,86	16 (c)	
SnTe_3O_8	Sn	0	0	0	0,56	8 (a)	2,9
	Te	0,205 ₈	0	$\frac{1}{4}$	0,54	24 (d)	
	O(1)	0,434	0,137	0,399	1,24	48 (e)	
	O(2)	0,167	0,167	0,167	0,89	16 (c)	
HfTe_3O_8	Hf	0	0	0	0,75	8 (a)	5,2
	Te	0,206 ₆	0	$\frac{1}{4}$	0,47	24 (d)	
	O(1)	0,435	0,134	0,396	1,77	48 (e)	
	O(2)	0,170	0,170	0,170	1,38	16 (c)	
ZrTe_3O_8	Zr	0	0	0	0,79	8 (a)	4,8
	Te	0,207 ₁	0	$\frac{1}{4}$	0,66	24 (d)	
	O(1)	0,433	0,133	0,401	1,70	48 (e)	
	O(2)	0,168	0,168	0,168	1,53	16 (c)	

Tableau 4. Composés MTe_3O_8 (M = Ti, Sn, Hf, Zr)

Distances interatomiques en Å (erreur maximum $\pm 0,02$ Å)

	TiTe_3O_8	SnTe_3O_8	HfTe_3O_8	ZrTe_3O_8	TeO_2^*	TeO_2^\dagger
M-O	1,96 ₆	2,03 ₂	2,06 ₁	2,01 ₇		
Te-O(5)	2,92 ₇	2,92 ₉	2,99 ₂	2,96 ₈	2,89	
Te-O(6)	1,85 ₀	1,86 ₆	1,89 ₁	1,95 ₉	1,91	1,90
Te-O(7)	2,12 ₁	2,12 ₄	2,15 ₉	2,15 ₉	2,09	2,08

Angles de liaisons principaux O-Te-O (erreur maximum $\pm 1^\circ 5'$)

	TiTe_3O_8	SnTe_3O_8	HfTe_3O_8	ZrTe_3O_8	TeO_2^*	TeO_2^\dagger
O(6)-Te-O(9)	102,2°	102,9°	104,9°	102,5°	90,9°	102,0°
O(7)-Te-O(8)	159,2	156,8	157,6	156,3	162,6	168,5

*Leciejewicz (1961)

†Lundquist 1968

Description de la structure

La projection de la structure sur le plan xOy est représentée à la Fig. 4.

L'atome de titane est au centre d'un octaèdre régulier dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène.

Tableau 5. Comparaison entre facteurs de structure observés et calculés pour $TiTe_3O_8$

h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c
11	0	0	22,3	-21,8	0	8	1	10,0	16,5	1	8	1	26,7	27,0
11	0	2	16,7	-16,8	0	9	0	15,6	-16,4	1	9	0	25,1	-24,9
11	0	4	40,3	-42,0	0	4	1	15,7	-16,1	1	4	1	29,8	-30,3
11	0	6	22,7	-22,5	0	2	1	15,5	-15,6	1	2	1	22,2	-22,0
10	0	2	35,1	36,0	8	11	1	11,3	11,5	13	1	2	8,6	-8,0
10	0	4	35,2	35,2	8	9	1	12,3	12,5	12	6	2	59,1	-59,0
10	2	0	22,7	22,2	8	7	1	14,5	14,7	12	6	2	17,6	17,0
10	4	0	20,5	21,1	8	5	1	16,3	15,8	12	2	2	26,0	21,0
8	0	0	9,7	7,9	8	3	1	22,6	28,5	12	3	2	18,6	-18,0
8	0	2	20,2	-28,6	8	1	1	22,9	22,0	11	5	2	19,1	-21,0
8	0	4	35,5	-35,5	8	3	1	17,4	17,4	10	8	2	18,0	-18,0
8	0	6	40,7	-39,4	7	8	1	17,4	16,5	10	8	2	8,4	-8,4
8	2	0	34,8	36,0	7	6	1	20,2	-18,4	10	8	2	18,0	-18,0
8	4	0	40,7	40,7	7	4	1	17,4	16,5	10	8	2	8,4	-8,4
6	0	0	15,3	15,3	6	10	1	20,6	-19,9	10	2	2	25,7	-25,0
6	0	2	24,5	-23,5	7	2	1	11,7	11,4	10	2	2	25,7	-25,0
6	0	4	32,4	31,9	6	11	1	17,0	-17,9	10	2	2	16,2	-16,2
6	0	6	35,5	-35,5	6	9	1	20,6	-19,9	10	2	2	16,2	-16,2
6	2	0	20,4	18,8	6	7	1	19,6	-21,0	9	0	5	22,4	-10,9
6	4	0	15,3	15,3	6	5	1	25,6	-24,0	9	2	2	10,7	-10,7
6	6	0	11,9	12,2	6	3	1	26,0	-24,3	8	8	2	10,7	-10,4
4	0	0	37,1	34,4	4	1	1	26,0	-24,3	8	0	2	50,8	50,2
4	0	2	37,1	34,4	4	3	1	26,0	-24,3	8	2	2	9,1	-9,1
4	0	4	69,6	69,6	5	10	1	19,2	16,2	8	3	2	17,4	17,2
4	0	6	37,1	-35,7	5	8	1	21,0	-21,3	7	10	2	10,0	-9,1
4	2	0	25,2	21,1	5	4	1	21,0	-21,3	7	10	2	10,0	-9,1
4	2	2	16,7	-16,3	4	13	1	10,9	11,9	7	5	2	10,4	-10,2
4	2	4	27,1	24,1	4	11	1	11,9	11,9	7	7	2	10,4	-10,2
4	2	6	43,0	-41,1	4	9	1	21,3	-21,3	7	7	2	7,7	-8,2
4	4	0	14,9	-13,5	4	5	1	25,3	24,4	6	6	2	6,7	-6,7
4	4	2	17,0	-15,5	4	3	1	11,9	11,9	6	6	2	10,2	-10,2
4	4	4	44,3	43,0	3	12	1	5,3	-5,3	6	6	2	27,4	-26,8
4	4	6	22,7	22,5	3	10	1	11,9	11,2	6	6	2	27,4	-26,8
4	6	0	20,4	20,4	3	8	1	28,8	-28,8	5	10	2	10,2	-10,2
4	6	2	17,0	-15,5	3	6	1	28,8	-28,8	5	8	2	10,2	-10,2
4	6	4	44,3	43,0	3	4	1	11,9	11,2	5	7	2	10,2	-10,2
4	6	6	22,7	22,5	3	2	1	21,3	-21,3	5	5	2	10,2	-10,2
2	0	0	11,9	11,9	2	15	1	6,9	-8,0	3	5	5	14,9	-14,9
2	0	2	17,0	-15,5	2	13	1	11,9	11,2	3	3	5	14,9	-14,9
2	0	4	34,6	34,6	2	11	1	21,3	-21,3	3	1	5	14,9	-14,9
2	0	6	22,7	22,5	2	9	1	21,3	-21,3	3	3	5	14,9	-14,9
2	2	0	9,7	9,7	2	7	1	16,6	-16,6	2	10	2	25,9	-25,9
2	2	2	11,9	11,9	2	5	1	21,3	-21,3	2	8	2	17,4	-17,2
2	2	4	34,6	34,6	2	3	1	11,2	-10,6	2	6	2	50,0	50,0
2	2	6	22,7	22,5	2	1	1	11,2	-10,6	2	4	2	50,0	50,0

h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c
3	0	0	8,1	-6,6	5	8	3	16,3	16,6	5	5	4	17,5	17,5
3	0	2	98,1	-98,1	5	6	3	28,0	-28,0	5	3	4	22,0	-22,0
3	0	4	15,2	-16,4	5	4	3	27,1	-27,2	4	1	4	26,8	-26,8
3	0	6	6,3	-7,0	5	2	3	18,0	-18,0	4	1	4	26,8	-26,8
3	2	0	6,3	7,8	4	11	3	15,3	-15,8	4	10	4	15,0	15,1
3	2	2	34,5	-33,4	4	9	3	12,4	-14,6	4	8	4	17,7	-17,9
3	2	4	11,5	-11,6	4	7	3	18,0	-17,9	4	6	4	10,6	-11,4
3	2	6	22,5	-22,5	4	5	3	23,7	-22,7	4	4	4	11,6	-10,2
3	4	0	20,4	-22,7	4	3	3	20,0	-21,2	3	5	4	75,0	-75,0
3	4	2	40,1	-42,0	4	1	3	23,4	-23,6	3	11	4	13,0	-13,4
3	4	4	20,4	22,2	3	8	3	12,4	11,2	3	9	4	17,0	-17,2
3	4	6	28,1	-39,4	3	6	3	18,0	-18,0	3	7	4	17,0	-17,2
3	6	0	35,3	-39,7	3	4	3	26,0	-24,4	3	5	4	29,7	-27,2
3	6	2	11,0	-16,4	3	2	3	17,0	-18,2	3	3	4	15,4	-15,4
3	6	4	3,5	8,2	2	11	3	8,3	8,0	3	1	4	15,4	-15,4
3	6	6	11,0	11,2	2	9	3	17,0	16,5	3	3	4	17,0	-17,2
3	8	0	16,9	-16,0	2	7	3	17,0	-17,0	2	5	4	17,0	-17,2
3	8	2	16,9	16,9	2	5	3	17,0	-17,0	2	3	4	17,0	-17,2
3	8	4	16,9	-16,9	2	3	3	20,1	-20,5	2	1	4	25,0	-25,0
3	8	6	9,9	-10,3	2	1	3	18,0	-18,0	2	1	4	25,0	-25,0
3	10	0	16,3	-17,1	2	11	3	18,0	-18,0	2	1	4	25,0	-25,0
3	10	2	18,7	-19,0	2	9	3	23,0	-23,0	2	3	4	13,0	-13,0
3	10	4	20,2	-20,2	2	7	3	18,0	-18,0	2	1	4	13,0	-13,0
3	10	6	10,0	-14,1	2	5	3	12,3	-17,1	2	3	4	13,0	-13,0
3	12	0	25,9	-28,0	2	3	3	16,4	16,9	2	1	4	22,1	-20,9
3	12	2	19,9	-17,7	2	1	3	18,1	-17,9	2	3	4	13,0	-13,0
3	12	4	10,4	-10,4	2	11	3	18,1	-17,9	2	1	4	13,0	-13,0
3	12	6	21,4	-21,4	2	9	3	21,4	-21,4	2	3	4	13,0	-13,0
3	14	0	28,7	-28,7	2	7	3	18,1	-17,9	2	1	4	13,0	-13,0
3	14	2	28,7	28,7	2	5	3	18,1	-17,9	2	3	4	13,0	-13,0
3	14	4	27,0	-27,0	2	3	3	11,0	-11,0	2	1	4	13,0	-13,0
3	14	6	8,7	-9,0	2	1	3	11,0	-11,0	2	3	4	13,0	-13,0

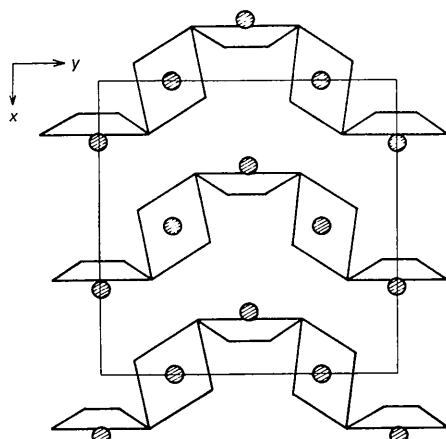


Fig. 7. Enchaînement des polyèdres de coordination du Te dans un plan de cote $\frac{1}{4}$.

Autour de l'atome de tellure, six atomes d'oxygène forment un octaèdre très distordu, comme l'illustre la Fig. 5. Mais deux atomes d'oxygène [O(1) et O(5)] sont nettement plus éloignés du tellure que les autres [Te-O(1)=Te-O(5)=2,93 Å], aussi peut-on considérer l'atome de tellure comme essentiellement lié aux quatre atomes d'oxygène O(6), O(7), O(8) et O(9). Deux de ces liaisons mesurent 1,85 Å, les deux autres 2,12 Å.

Deux sortes de plans cationiques alternent au sein du réseau:

- l'un contenant des atomes Ti et Te en nombre égal, chaque Ti étant entouré de 4 Te et réciproquement;
- l'autre contenant uniquement des atomes Te. Les Figs. 6 et 7 illustrent la manière dont s'enchaînent les polyèdres de coordination du titane et du tellure ou simplement du tellure dans ces deux types de plans.

Structure cristalline de $SnTe_3O_8$, $HfTe_3O_8$ et $ZrTe_3O_8$

Détermination des structures

L'examen des spectres de poudre des diverses phases MTe_3O_8 (Fig. 1) laissait supposer qu'elles étaient isostructurales.

Les structures cristallines ont été déterminées à partir des intensités des raies du spectre de poudre enregistrées à l'aide d'un spectrogoniomètre Philips ($Cu K\alpha$).

Les calculs d'affinement ont été effectués sur IBM 1130 à l'aide d'un programme spécial mis au point par G. Perez et M. Saux (à paraître).

Tableau 6. Indexation, distances réticulaires et facteurs de structure observés et calculés de $SnTe_3O_8$

h k l	d _{obs}	d _{calc}	F _o	F _c	h k l	d _{obs}	d _{calc}	F _o	F _c
2 0 0	5,57	5,57	20	22	8 5 1	1,175	1,175	163	157
2 1 1	4,55	4,55	111	119	7 5 4				
2 2 2	3,218	3,217	313	329	9 3 2				
3 2 1	2,978	2,978	144	150	7 6 3	1,150	1,149	182	184
4 0 0	2,786	2,786	211	214	8 4 4	1,137	1,137	112	112
4 1 1	2,627	2,627	152	154	9 4 1				
4 2 0	2,491	2,492	95	92	8 5 3	1,126	1,126	156	161
3 3 2	2,376	2,376	50	33	10 0 0				
4 2 2	2,275	2,275	70	70	8 6 0	1,114	1,114	214	219
4 3 1	2,186	2,186	146	149	8 6 2				
5 2 1	2,035	2,035	110	99	10 2 0	1,093	1,093	319	320
4 4 0	1,971	1,970	320	316	9 4 3	1,082	1,082	133	127
4 3 3	1,911	1,911	153	152	10 2 2				
4 4 2		1,857	86	78	6 6 6	1,073	1,072	165	176
6 0 0					9 5 2				
6 1 1	1,808	1,808	164	161	10 3 1	1,063	1,063	164	164
6 2 0	1,762	1,762	129	122	7 6 5				
5 4 1	1,720	1,720	175	177	8 5 5	1,044	1,044	161	161
6 2 2	1,681	1,680	337	353	7 7 4				
6 3 1	1,643	1,643	187	184	10 4 0				
4 4 4	1,608	1,608	166	167	8 6 4	1,035	1,035	278	287
5 4 3	1,575								

Tableau 7. Indexation, distances réticulaires et facteurs de structure observés et calculés de HfTe_3O_8

h k l	d_{obs}	d_{calc}	F_o	$ F_c $	h k l	d_{obs}	d_{calc}	F_o	$ F_c $
2 0 0	5,65	5,64	40	54	9 3 2	1,165	1,165	190	185
2 1 1	4,61	4,61	112	120	7 6 3	1,153	1,152	168	169
2 2 0	3,993	3,992	43	59	8 4 4	1,140	1,141	151	167
2 2 2	3,261	3,259	362	362	8 5 3	1,129	1,129	235	248
3 2 1	3,017	3,018	150	154	9 4 1	1,107	1,107	377	367
4 0 0	2,824	2,823	255	254	8 6 0	1,097	1,097	119	134
4 1 1	2,660	2,661	154	152	10 0 0	1,087	1,086	211	228
4 2 0	2,525	2,525	108	115	8 6 2	1,077	1,077	166	166
3 3 2	2,406	2,407	44	30	10 2 0	1,058	1,057	176	164
4 2 2	2,305	2,305	104	135	9 4 3	1,049	1,048	314	348
4 3 1	2,214	2,214	147	152	10 2 2	1,040	1,039	142	146
5 2 1	2,060	2,061	82	95	6 6 6	1,031	1,031	261	260
4 4 0	1,996	1,996	359	362	10 3 1	1,022	1,022	173	164
4 3 3	1,936	1,936	160	147	7 6 5	1,006	1,006	149	154
6 0 0					9 5 2	0,9828	0,9828	201	209
4 4 2	1,882	1,882	147	138	8 7 1	0,9754	0,9754	133	138
5 3 2					7 7 4	0,9683	0,9682	206	188
6 1 1	1,831	1,832	166	160	8 5 5	0,9612	0,9611	152	140
6 2 0	1,785	1,785	129	124	10 4 0	0,9544	0,9543	163	166
5 4 1	1,742	1,742	176	178	8 6 4	0,9479	0,9475	145	133
6 2 2	1,702	1,702	434	421	10 3 3	0,9410	0,9409	141	128
6 3 1	1,664	1,665	187	187	9 6 1	0,9283	0,9281	187	181
4 4 4	1,630	1,630	200	205	10 4 2	0,9158	0,9158	258	261
5 4 3	1,597	1,597	177	181	8 7 3				
6 4 0	1,566	1,566	193	199	9 5 4				
5 5 2					10 5 1				
6 3 3	1,536	1,537	175	165	9 6 3				
7 2 1					11 2 1				
6 4 2	1,509	1,509	242	242	8 8 2				
7 3 2	1,434	1,434	238	230	10 4 4				
6 5 1					10 5 3				
8 0 0	1,412	1,411	164	163	9 7 2				
7 4 1					11 3 2				
8 1 1	1,390	1,390	232	229	7 7 6				
5 5 4					8 6 6				
8 2 0	1,370	1,369	268	253	10 6 0				
6 4 4					8 7 5				
6 5 3	1,349	1,350	169	173	11 4 1				
6 6 0	1,331	1,331	220	227	10 6 2				
8 2 2					9 6 5				
8 3 1	1,313	1,313	185	189	12 0 0				
7 4 3					8 8 4				
6 6 2	1,295	1,295	211	219	12 1 1				
8 4 0	1,262	1,262	244	266	9 7 4				
8 3 3	1,247	1,247	126	94	9 8 1				
8 4 2	1,233	1,232	205	181	11 4 3				
7 6 1					12 2 0				
9 2 1	1,218	1,218	187	196	12 2 2				
6 5 5					10 6 4				
6 6 4	1,204	1,204	117	91					
8 5 1	1,190	1,190	169	155					
7 5 4									

Les faibles valeurs des facteurs de confiance $R_{\text{SnTe}_3\text{O}_8}=0,029$, $R_{\text{HfTe}_3\text{O}_8}=0,052$ et $R_{\text{ZrTe}_3\text{O}_8}=0,048$ justifient les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique groupés au Tableau 3. Les distances interatomiques sont données au Tableau 4.

Les Tableaux 6, 7 et 8 groupent les distances réticulaires avec leurs indexations et les facteurs de structure observés et calculés pour les phases SnTe_3O_8 , HfTe_3O_8 et ZrTe_3O_8 .

Ces résultats montrent sans ambiguïté que tous ces composés sont isostructuraux.

Relations structurales entre MTe_3O_8 et CaF_2

La répartition des cations Ti et Te au sein de la sous-maille cubique de paramètre $a' = a_{\text{MTe}_3\text{O}_8}/2$ est pratiquement identique à celle du calcium dans la structure de type fluorine (Fig. 3); elle explique la présence dans le spectre X des composés MTe_3O_8 , de raies caractéristiques du réseau CaF_2 . L'alternance des plans [Ti + Te] et [2Te] implique de plus le doublement du paramètre: nous avons pu constater que $a_{\text{MTe}_3\text{O}_8}$ est sensiblement le double de a_{CaF_2} .

Le réseau anionique subit par contre une distorsion considérable. La Fig. 8 montre le processus de distorsion de l'environnement cubique oxygéné du titane en un environnement octaédrique. Deux atomes d'oxy-

gène diagonalement opposés du cube anionique fictif de départ (Figure en pointillés) s'éloignent de l'atome de titane, alors que les six autres s'en rapprochent.

Pour les atomes de tellure le mécanisme de déformation du réseau anionique est très différent (Fig. 9): quatre atomes d'oxygène d'une même face du cube se déplacent vers son centre, le tellure se rapprochant d'ailleurs de cette face. Sur la face opposée du cube considéré, deux atomes d'oxygène diagonalement opposés

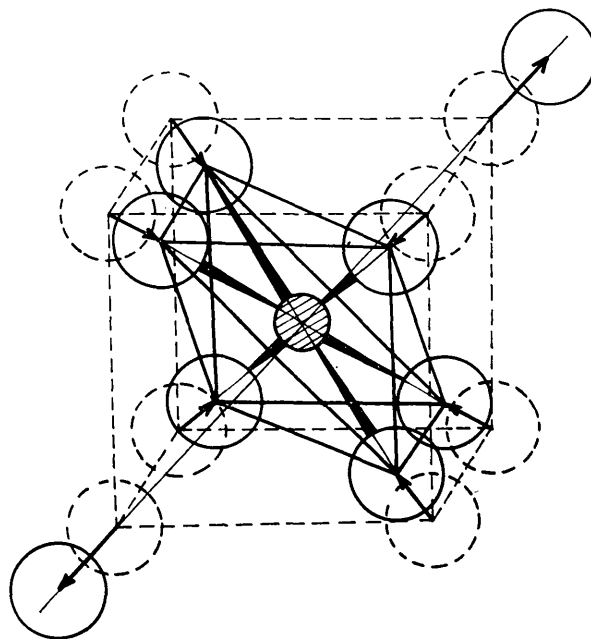


Fig. 8. Environnement du titane.

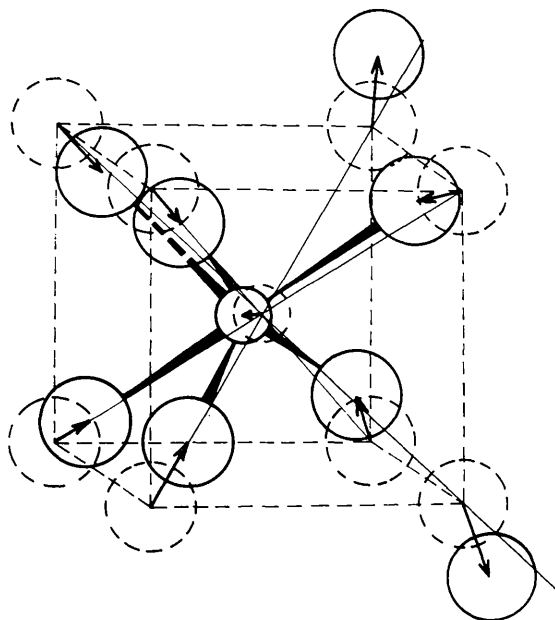


Fig. 9. Environnement du tellure.

se rapprochent eux aussi du centre du cube, mais moins fortement que les précédents (ils correspondent aux deux très longues distances Te-O=2,93 Å). Les deux autres atomes d'oxygène s'écartent totalement du polyèdre de coordination.

Discussion

La coordinence octaédrique est usuelle pour le titane et l'étain. Les distances interatomiques M-O obtenues pour ces deux éléments sont en bon accord avec les données antérieures (Ti-O=1,96, Sn-O=2,05 Å dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1965).

Dans le cas du zirconium et du hafnium, cette coordinence est plus inhabituelle: dans les variétés basse température de ZrO₂ et de HfO₂ la coordinence du cation est égale à 7 (McCullough & Trueblood, 1959; Adam & Rogers, 1959); dans leurs variétés haute température de type CaF₂ la coordinence devient égale à 8. On a toutefois observé une coordinence octaédrique dans les phases ZrTiO₄, HfTiO₄ (Newnham, 1967; Harari, Bocquet & Collongues, 1967), ZrP₂O₇ (Levy & Peyronel, 1935). Dans ZrP₂O₇ la distance Zr-O est de l'ordre de 2,02 Å et dans HfTiO₄ la distance Hf-O moyenne est de 2,08 Å. Nos valeurs sont en bon accord avec ces données (Tableau 4).

La coordinence du tellure dans les phases étudiées est identique; les distances Te-O et les angles de liaison O-Te-O sont similaires comme le montre le Tableau 4.

Nous pouvons rapprocher ce polyèdre de coordination de celui mis en évidence par Leciejewicz (1961) et Lindquist (1968) dans la paratellurite TeO₂. Les résultats

Tableau 8. *Indexation, distances réticulaires et facteurs de structure observés et calculés de ZrTe₃O₈**

h k l	d _{obs}	d _{calc}	F _o	F _c	h k l	d _{obs}	d _{calc}	F _o	F _c
2 1 1	4,61	4,62	118	114	10 2 2	1,088	1,088	168	154
2 2 2	3,264	3,264	300	312	16 6 6				
3 2 1	3,021	3,022	141	146	10 3 1				
4 0 0	2,827	2,827	200	199	7 6 5	1,078	1,078	148	164
4 1 1	2,665	2,665	153	152	9 5 2				
4 2 0	2,530	2,529	98	94	8 7 1				
4 3 1	2,219	2,218	151	145	7 7 4	1,059	1,059	175	165
5 2 1	2,066	2,065	108	98	8 5 5				
4 4 0	2,000	1,999	294	299	10 4 0				
4 3 3	1,939	1,939	155	150	8 6 4	1,050	1,050	249	240
5 3 2					10 3 3				
6 2 0	1,834	1,834	162	163	9 6 1	1,041	1,041	149	138
6 2 0	1,788	1,788	124	128	10 4 2	1,032	1,032	244	223
5 4 1	1,746	1,745	173	176	8 7 3				
6 2 2	1,705	1,705	321	329	9 5 4	1,023	1,024	184	165
6 3 1	1,668	1,667	190	182	10 5 1				
4 4 4	1,632	1,632	159	155	9 6 3	1,007	1,007	150	146
5 4 3	1,599	1,599	171	179	11 2 1				
6 4 0	1,568	1,568	123	128	8 8 2				
5 3 2					10 4 4	0,9845	0,9842	156	141
6 3 3	1,539	1,539	166	168	10 5 3				
7 2 1					9 7 2				
6 4 2	1,511	1,511	182	177	11 3 2	0,9770	0,9769	141	130
6 5 1					7 7 6				
7 1 2	1,436	1,436	235	224	8 6 6				
8 0 0	1,414	1,414	122	125	10 6 0	0,9698	0,9697	143	135
7 4 1					11 4 1				
8 1 1	1,393	1,392	227	218	8 7 5	0,9627	0,9626	142	157
5 5 4					9 6 5	0,9490	0,9489	133	129
8 2 0					12 1 1				
6 4 4	1,371	1,371	202	195	11 4 3				
6 5 3	1,352	1,352	163	168	9 8 1	0,9361	0,9359	178	195
8 2 2					9 7 4				
6 6 0	1,333	1,333	133	148	12 2 0	0,9297	0,9295	173	167
8 3 1	1,314	1,315	190	186	12 2 2	0,9175	0,9172	188	185
7 4 3					10 6 4				
6 6 2	1,297	1,297	161	162	12 4 2				
8 4 0	1,264	1,264	191	192	10 8 0	0,8831	0,8830	247	252
8 3 3	1,249	1,249	85	86	8 8 6				
8 4 2	1,234	1,234	170	160	10 8 2	0,8726	0,8724	226	249
7 6 1					12 6 0	0,8427	0,8428	270	273
9 2 1	1,220	1,219	175	187	10 8 4				
5 5 5					12 6 2	0,8339	0,8336	208	205
8 5 1					11 8 1				
7 5 4	1,192	1,192	145	158	11 7 4	0,8292	0,8291	154	159
7 6 3					13 4 1				
9 3 2	1,166	1,166	175	180	12 6 4				
8 4 1	1,142	1,142	165	162	14 0 0	0,8078	0,8077	170	174
9 4 1					14 2 0				
8 6 0	1,132	1,131	185	194	10 6 6	0,7996	0,7996	183	189
10 0 0									
10 2 0	1,109	1,109	290	283					

*Au lieu de F_c lire |F_c|.

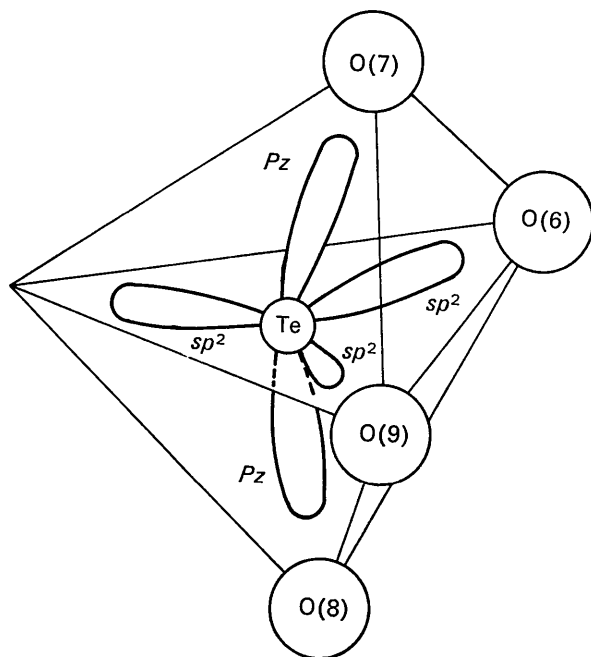


Fig.10. Hybridation du tellure.

de ces auteurs, reportés au Tableau 4, permettent de comparer les distances Te-O et les angles de liaison O-Te-O dans TeO₂ et les phases MTe₃O₈. En dépit de la présence de cations aussi différents que Ti, Sn, Hf et Zr, le polyèdre de coordination du tellure n'est que peu affecté.

Le tellure est situé au-dessus du plan distordu formé par les quatre atomes d'oxygène auxquels il est lié (Figs. 5 et 10). Cette coordinence peut s'expliquer par l'interaction du doublet non engagé du tellure(IV). La Fig. 10 représente le polyèdre de coordination du tellure, qui peut être assimilé à une bipyramide à base triangulaire. Deux atomes d'oxygène sont situés aux sommets du triangle équilatéral. Le doublet non engagé qui est de type sp² avec prédominance du caractère s (angle O(6)-Te-O(9) intermédiaire entre 90 et 120°) est dirigé vers le troisième sommet. Les deux autres atomes d'oxygène occupent les sommets de la bipyramide par l'intermédiaire de l'orbitale p_z du tellure dont la déformation s'explique par la répulsion due au doublet non engagé.

Un environnement voisin se rencontre dans la variété quadratique de PbO (Moore & Pauling, 1941), ce qui souligne le caractère s du doublet non engagé.

L'existence du doublet explique l'éloignement des atomes O(1) et O(5) à des distances de l'ordre de 2,90 Å dans les phases MTe₃O₈.

Références

- ADAM, J. & ROGERS, M. D. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 951.
 BAYER, G. (1962). *Ber. dtsh. Keram. Ges.* **39**, 535.
 BAYER, G. (1969). *Fortschr. Miner.* **46** (1), 41.
 GALY, J. & MEUNIER, G. (1969). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **268**, 1249.
 HARARI, A., BOCQUET, J. P. & COLLONGUES, R. (1967). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **267**, 1316.
International Tables for X-ray Crystallography (1965). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 LECIEJEWICZ, J. (1961). *Z. Kristallogr.* **116**, 345.
 LEVY, G. R. & PEYRONEL, G. (1935). *Z. Kristallogr.* **92A**, 190.
 LINDQUIST, O. (1968). *Acta Chem. Scand.* **22**, 977.
 MCCULLOUGH, J. D. & TRUEBLOOD, K. N. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 507.
 MOORE, W. J. & PAULING, L. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1392.
 NEWNHAM, R. E. (1967). *J. Amer. Chem. Soc.* **4**, 50.
 PAULING, L. & SHAPPELL, M. D. (1930). *Z. Kristallogr.* **75**, 128.
 SORRELL, C. A. (1968). *J. Amer. Ceram. Soc.* **51** (12), 674.
 ZACHARIASEN, (1928). *Z. Kristallogr.* **67**, 455.

Acta Cryst. (1971). B27, 608

A Propos de la Cliffordite UTe_3O_8 . Le Système UO_3 - TeO_2 à $700^\circ C$. Structure Cristalline de UTe_3O_9

PAR JEAN GALY ET GEORGES MEUNIER

*Service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C.N.R.S.,
351, cours de la Libération, 33-Talence, France*

(Reçu le 11 juin 1970)

Two phases have been found in the UO_3 - TeO_2 system at $700^\circ C$: $UTeO_5$ and UTe_3O_9 . $UTeO_5$ is orthorhombic with space group $Pbc2_1$ or $Pbcm$ and parameters $a = 5.363$, $b = 10.611$, $c = 7.862$ Å ($Z = 4$). UTe_3O_9 is cubic with space group $Pa3$ and $a = 11.370$ Å ($Z = 8$). The structure of UTe_3O_9 has been determined. The tellurium and uranium atoms have C.N. 4 and 8 (with a linear UO_2^{2+} group). The structure appears to be identical with that of the cliffordite previously reported with formula UTe_3O_8 .

Nous avons entrepris au laboratoire l'étude systématique de nouvelles familles de composés oxygénés du tellure(IV). C'est ainsi qu'a été préparée une série de composés originaux de formule MTe_3O_8 ($M = Ti, Zr, Hf, Sn$) dont la structure a été déterminée (Galy & Meunier, 1969; Meunier & Galy, 1971). Cette étude nous a amené à nous intéresser au système UO_2 - TeO_2 . En fait l'oxyde UO_2 réduit TeO_2 avec formation de UO_3 et de tellure élémentaire. Cette constatation nous a conduit à l'étude du système UO_3 - TeO_2 .

Alors que nos travaux étaient déjà assez avancés, nous avons eu connaissance d'une étude structurale de Fischer, Schlatti & Zemann (1969), intitulée: *The structure type of cliffordite* UTe_3O_8 . La cliffordite est un minerai existant dans les mines de San Miguel près de Moctezuma au Mexique; il a été découvert et étudié par Gaines (1969), qui lui a attribué la formule UTe_3O_8 , soit $U^{4+}Te_3^{4+}O_8$. Cet auteur affirmait avoir obtenu des monocristaux de cliffordite par synthèse sous pression. C'est sur un tel monocristal que Fischer *et al.* ont précisément effectué l'étude cristallographique annoncée.

Khodadad (1962) avait préparé par action de l'acétate d'uranyle sur une solution chlorhydrique de TeO_2 une tellurate d'uranyle $(UO_2)TeO_3$, correspondant donc à la formule brute $U^{6+}Te^{4+}O_5$. Il donnait les

raies principales du spectre Debye-Scherrer et en étudiait la décomposition thermique.

Etude chimique et radiocristallographique du système UO_3 - TeO_2

L'oxyde de tellure TeO_2 de départ est obtenu par décomposition de l'acide orthotellurique sous courant d'oxygène à $600^\circ C$. UO_3 est un produit commercial.

Les réactions de préparation sont effectuées en tube scellé de vycor à $700^\circ C$. Une étude systématique par diffraction X a permis d'isoler deux phases correspondant à des rapports TeO_2/UO_3 égaux à 1 et 3, soit $UTeO_5$ et UTe_3O_9 .

Les spectres X de ces phases sont donnés à la Fig. 1.

La phase $UTeO_5$

$UTeO_5$ est une poudre cristalline de couleur jaune. Un monocristal de cette phase a été obtenu par fusion à $800^\circ C$ suivie d'un refroidissement lent. L'étude radiocristallographique effectuée à l'aide de chambres de Bragg et de Weissenberg a permis d'en préciser les caractères cristallographiques. $UTeO_5$ cristallise dans le système orthorhombique. Les paramètres, affinés par indexation d'un diffractogramme préalablement calibré avec la poudre de germanium, sont: $a = 5,363 \pm 0,003$,