

Références

- ADAM, J. & ROGERS, M. D. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 951.
 BAYER, G. (1962). *Ber. dtsch. 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: $a = 5,363 \pm 0,003$,

$b=10,611 \pm 0,004$ et $c=7,862 \pm 0,003$ Å. Les extinctions systématiques suivantes ont été relevées: $0kl$ $k \neq 2n$, $h0l$ $l \neq 2n$. Elles conduisent au groupe spatial $Pbc2_1$ (C_{2v}^5) ou $Pbcm$ (D_{2h}^{11}). Le spectre X de $UTeO_5$, dont les raies les plus fortes coïncident effectivement avec celles données par Khodadad, est alors parfaitement indexé (Tableau 1). La densité observée ($d_{exp}=6,91 \pm 0,04$) est en excellent accord avec la densité calculée ($d_x=6,91$) pour 4 motifs $UTeO_5$ par maille.

La phase UTe_3O_9

Comme $UTeO_5$, UTe_3O_9 se présente sous forme d'une poudre microcristalline de couleur jaune. Son spectre X est donné à la Fig. 1. Nous avons d'emblée été frappés par sa ressemblance avec celui de $TiTe_3O_8$, les raies les plus intenses coïncidant pratiquement avec celles de cette phase (Galy & Meunier, 1969; Meunier & Galy, 1971). $TiTe_3O_8$ cristallise dans le système cubique centré (groupe spatial $Ia3$) avec le paramètre $a=10,956$ Å. Nous avons pu indexer l'ensemble des raies du spectre de UTe_3O_9 dans le système cubique simple avec un paramètre $a=11,370 \pm 0,003$ Å.

Nous avons adopté comme groupe spatial de UTe_3O_9 celui proposé par Gaines pour la phase de formulation UTe_3O_8 , soit $Pa3$ (T_h^6). Dans cette hypothèse le spectre X de UTe_3O_9 s'indexe en effet parfaitement (Tableau 2).

La densité observée ($d_{exp}=6,84 \pm 0,04$) implique 8 motifs UTe_3O_9 par maille, elle est en bon accord avec la densité calculée ($d_x=6,91$).

L'ensemble des constantes cristallographiques est donné au Tableau 3.

Etude chimique, radiocristallographique et thermogravimétrique du système UO_2 - TeO_2

Nous avons repris l'étude du système UO_2 - TeO_2 en raison de l'analogie du spectre de diffraction X de UTe_3O_9 avec celui donné par Gaines (1969) pour la phase formulée UTe_3O_8 .

Le dioxyde d'uranium est obtenu par réduction de l'oxyde UO_3 par l'uranium métallique à $900^\circ C$ (Perio, 1955).

Une mélange UO_2+3TeO_2 correspondant précisé-

Tableau 1. Spectre X de $UTeO_5$

h k l	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	I/I _o	h k l	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	I/I _o
1 0 0	5,35	5,36	40	3 1 0	1,761	1,761	< 2
0 2 0	5,06	5,08	15	1 2 4	1,734	{1,735	20
1 1 0	4,74	4,75	35	1 4 3		{1,727	
0 2 1	4,27	4,27	5	3 1 1	1,719	1,718	5
1 1 1	4,06	4,06	8	2 4 2	1,670	1,670	10
0 0 2	3,930	3,931	10	3 0 2	1,628	1,627	< 2
1 2 0	3,688	3,688	100	1 3 4	1,610	{1,621	5
1 2 1	3,339	3,339	< 2	2 5 0		{1,620	
1 0 2	3,172	3,171	60	1 6 0		{1,615	
0 2 2	3,109	3,109	80	3 1 2		{1,607	
1 1 2	3,029	3,027	20	2 0 4	{1,585	< 2	
1 3 0	2,864	2,864	10	1 6 1	{1,582		
1 3 1	2,689	{2,691	25	3 3 0	{1,581		
1 2 2		{2,690		0 6 2	{1,555		
2 0 0	{2,682	0 4 4	{1,555				
2 1 0	2,595	2,593	10	3 3 1	1,550	25	
0 4 0	2,539	2,540	20	3 2 2	{1,550		
2 1 1	2,462	2,462	5	1 5 3	{1,538		
2 2 0	2,372	2,371	20	2 2 4	{1,513		
1 4 0	2,295	{2,296	5	2 4 3	1,510	{1,508	5
1 1 3		{2,294		0 2 5	{1,502		
2 0 2	2,215	2,215	10	3 3 2	{1,467		
1 4 1	2,204	2,204	< 2	3 4 0	1,462	{1,462	10
2 1 2	2,164	2,164	10	3 1 3	{1,461		
1 2 3	2,135	{2,136	< 2	2 6 2	{1,345		
0 4 2		{2,134		2 4 4	{1,345		
2 3 0	2,102	2,102	10	2 1 5	1,341	{1,344	< 2
2 3 1	2,031	{2,031	20	3 5 0	{1,342		
2 2 2		{2,031		4 0 0	{1,341		
1 4 2	1,980	1,982	30	0 4 5	{1,337		
0 0 4	1,966	1,966	20	3 1 4	{1,311		
2 3 2	1,843	{1,854	15	4 1 1	{1,311		
1 5 1		{1,847		2 2 5	{1,310		
1 0 4		{1,846		6 0 0	{1,310		
2 4 0		{1,844		1 4 5	1,297	< 2	
2 4 0	{1,844	4 2 0	1,296				
2 1 3	{1,843	1 1 4	1,816	< 2			
1 1 4	1,816	1,816	< 2	2 4 1	{1,795		
2 4 1	1,789	{1,788	10	3 0 0	{1,788		
3 0 0		{1,788					

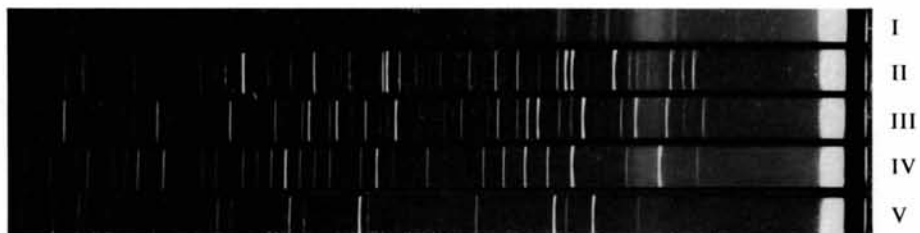


Fig. 1. Spectre X de UO_3 , UTeO_5 , UTe_3O_9 , TiTe_3O_8 et TeO_2 (chambre de Guinier - $\text{Cu } K\alpha_1$).

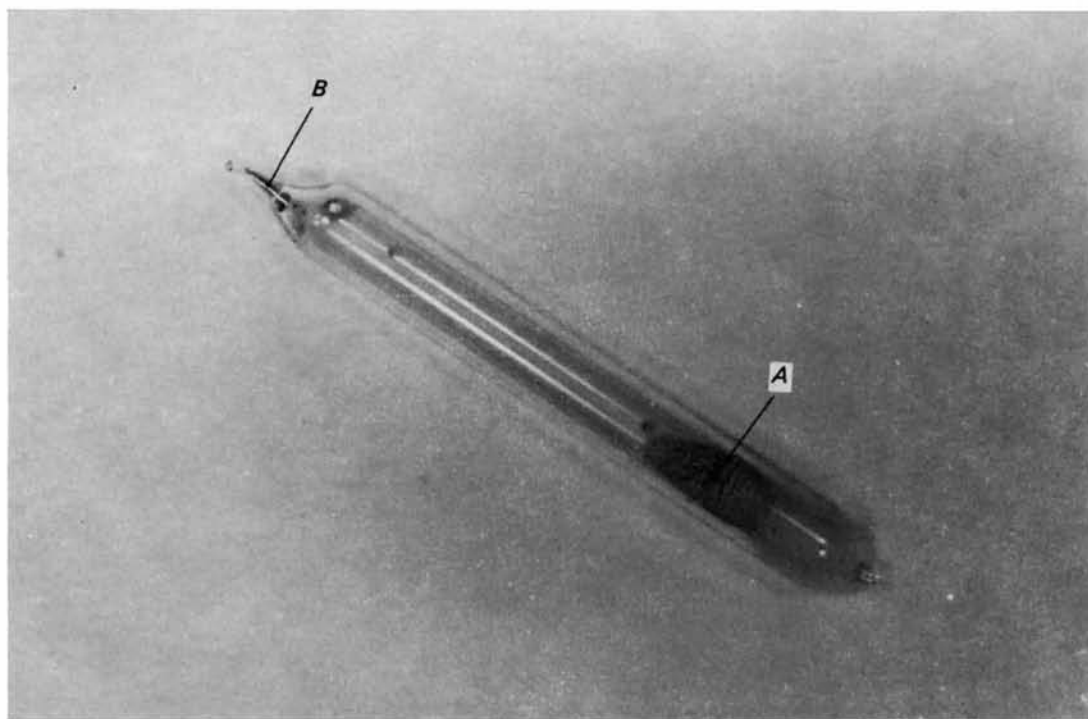


Fig. 2. Photographie du tube de vycor après réaction.



Fig. 3. Spectre X de UTe_3O_9 ; partie A du tube; UTeO_5 ; partie B du tube; tellure métallique.

Tableau 2 (suite)

h k l	d _{obs.}	d _{calc.}	F _o	F _c	h k l	d _{obs.}	d _{calc.}	F _o	F _c
9 4 1)	1,149	1,149	1836	1938	10 6 2	0,9611	0,9609	2182	1764
8 5 3)					8 8 4)				
7 7 1)					12 0 0)				
9 3 3)	1,143	1,143	1064	882	9 7 4)	0,9475	0,9475	1754	1511
7 5 5)					11 4 3)				
8 6 0)					9 8 1)				
10 0 0)	1,137	1,137	2388	2397	12 1 1)	0,9411	0,9410	1867	1775
10 1 0)					12 2 0)				
9 4 2)					11 5 2)				
8 6 1)	1,131	1,131	1914	1937	10 7 1)	0,9284	0,9284	1197	1062
7 6 4)					10 5 5)				
8 6 2)					10 6 4)				
10 2 0)	1,115	1,115	3812	3914	12 2 2)	0,9223	0,9222	3248	3080
10 2 1)									
8 5 4)									
10 2 2)	1,110	1,110	1769	1740					
6 6 6)									
10 3 0)									
8 6 3)	1,094	1,094	1708	1583					
10 3 1)									
9 5 2)									
7 6 5)	1,089	1,089	1097	919					
10 3 2)									
8 7 0)									
9 4 4)	1,084	1,084	1274	1128					
10 4 0)									
8 6 4)									
10 4 2)	1,070	1,070	1551	1523					
8 7 3)									
9 5 4)									
10 4 3)	1,056	1,056	3098	3189					
2 11 0)									
10 5 0)									
8 6 5)	1,038	1,038	3624	3739					
10 4 4)									
8 8 2)									
10 5 3)	1,029	1,029	1615	1373					
9 7 2)									
11 3 2)									
7 7 6)	1,017	1,017	2023	1735					
10 6 0)									
8 6 6)									
10 6 1)	0,9895	0,9896	2768	2516					
4 11 0)									
8 8 3)									
	0,9823	0,9822	1521	1493					
	0,9751	0,9750	2626	2651					
	0,9712	0,9714	1875	1545					

Tableau 3. Constantes cristallographiques de UTeO₅, UTe₃O₉, 'UTe₃O₈' et TiTe₃O₈

	UTeO ₅	UTe ₃ O ₉	UTe ₃ O ₈ Gaines (1969)	TiTe ₃ O ₈ Galy & Meunier (1969, 1970)
Symétrie	orthorhombique	cubique	cubique	cubique
Paramètres	a = 5,363 Å b = 10,611 Å c = 7,862 Å	a = 11,370 Å	11,371 Å	10,956 Å
Groupes spatiaux	Pbcm ou Pbc2 ₁	Pa3	Pa3	Ia3
d _{exp}	6,91	6,84	6,57	5,64
d _x	6,91	6,91	6,76	5,65
Z	4	8	8	8

Tableau 4. Propriétés magnétiques des phases $UTeO_5$, UTe_3O_9 et ' UTe_3O_8 ' en fonction de leurs formulations

Composés	Formules envisagées	Configurations électroniques	Propriétés magnétiques	χ_g observé
$UTeO_5$	$U^{6+}Te^{4+}O_5$	U^{6+} : [Rn] Te^{4+} : [Kr] $4d^{10} 5s^2$	Diamagnétique	$0,078 \cdot 10^{-6}$
	$U^{5+}Te^{5+}O_5$	U^{5+} : [Rn] $5f^1$ ou $6d^1$ Te^{5+} : [Kr] $4d^{10} 5s^1$	Paramagnétique	
	$U^{4+}Te^{6+}O_5$	U^{4+} : [Rn] $5f^2$ ou $5f^1 6d^1$ Te^{6+} : [Kr] $4d^{10}$	Paramagnétique	
UTe_3O_9	$U^{6+}Te_3^{4+}O_9$	U^{6+} : [Rn] Te^{4+} : [Kr] $4d^{10} 5s^2$	Diamagnétique	$-0,019 \cdot 10^{-6}$
	$U^{4+}Te^{6+}Te_2^{4+}O_9$	U^{4+} : [Rn] $5f^2$ ou $5f^1 6d^1$ Te^{6+} : [Kr] $4d^{10}$ Te^{4+} : [Kr] $4d^{10} 5s^2$	Paramagnétique	
	$U^{4+}Te_3^{4+}O_8$	U^{4+} : [Rn] $5f^2$ ou $5f^1 6d^1$ Te^{4+} : [Kr] $4d^{10} 5s^2$	Paramagnétique	

d'oxygène d'une atmosphère, la vitesse de chauffe était de $50^\circ C \cdot \text{heure}^{-1}$. La Fig. 4 donne la courbe thermopondérale obtenue. Un premier palier I observé vers $300^\circ C$ (accroissement de poids: 0,63%) correspond, aux erreurs d'expérience près, à la prise de poids qu'occasionne l'oxydation de UO_2 en U_3O_7 (% calc.: 0,71). Le palier II s'étend de 400° à $600^\circ C$, la prise de poids résultant de l'oxydation de U_3O_7 en U_3O_8 (% obs.: 1,33, % calc.: 1,42). Enfin le palier III, qui s'amorce vers $650^\circ C$, met en évidence l'oxydation totale de l'uranium(IV) en uranium(VI) avec formation de la phase UTe_3O_9 (accroissement de poids obs.: 1,95, calc.: 2,14%). Le spectre X d'un échantillon prélevé sur le palier III est bien celui de UTe_3O_9 . Au-delà de $750^\circ C$ la perte de poids enregistrée correspond à une réaction de décomposition de UTe_3O_9 avec formation de $UTeO_5$ et départ de TeO_2 :



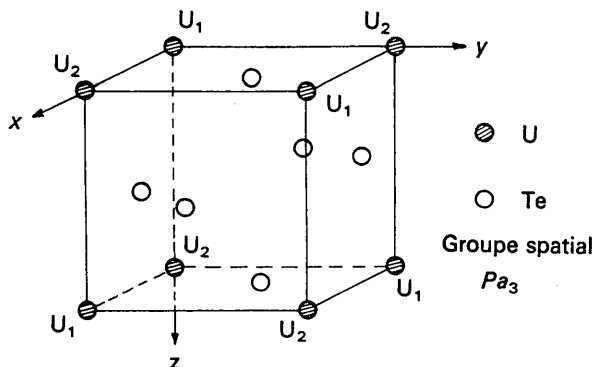
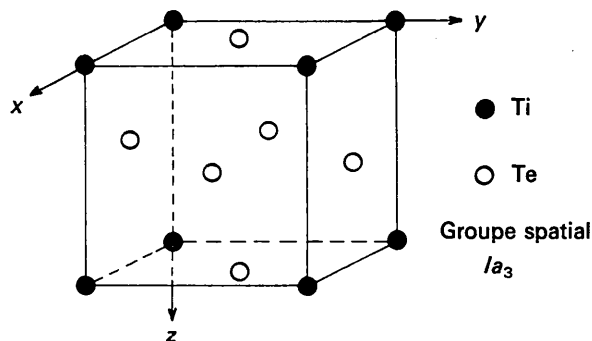
Etude magnétique de $UTeO_5$ et UTe_3O_9 . Confirmation des degrés d'oxydation de l'uranium et du tellure

Sur le plan formel, trois formules développées peuvent être envisagées pour $UTeO_5$: $U^{6+}Te^{4+}O_5$, $U^{5+}Te^{5+}O_5$ et $U^{4+}Te^{6+}O_5$ (bien que l'existence du tellure(V) soit pour le moins controversée et qu'il nous paraisse très difficile de l'envisager *a priori*). Les divers comportements magnétiques correspondant à ces possibilités sont donnés au Tableau 4 sur la base des répartitions électroniques.

Une mesure de susceptibilité magnétique effectuée à température ambiante à l'aide d'une balance magnétique mise au point au laboratoire par M. Pouchard donne une très faible valeur positive: $\chi_g = 0,78 \times 10^{-7}$ qui peut être attribuée à un faible paramagnétisme de réseau (alors que $U^{4+}O_2$ par exemple comporte pour χ_g une valeur élevée: $\chi_g = 1,59 \times 10^{-5}$) (Dawson & Lister, 1952; Leask, Roberts, Walter & Wolf, 1963). $UTeO_5$ peut donc se formuler $U^{6+}Te^{4+}O_5$ comme l'avait proposé Khodadad. L'existence d'un groupement uranyle n'est toutefois aucunement prouvé pour le moment.

Pour UTe_3O_9 le diamagnétisme mis en évidence correspond à la formulation $U^{6+}Te_3^{4+}O_9$. UTe_3O_8 , s'il existait, serait fortement paramagnétique. Ces résultats sont groupés au Tableau 4.

L'étude chimique, radiocristallographique et magnétique a donc permis d'isoler et de caractériser deux phases $UTeO_5$ ou $U^{6+}Te^{4+}O_5$ et UTe_3O_9 ou $U^{6+}Te_3^{4+}O_9$. Il apparaît que le composé de formule UTe_3O_9 correspond à la cliffordite, dont la formule antérieurement proposée UTe_3O_8 est basée en fait sur des dosages d'uranium et de tellure portant sur des échantillons de cliffordite naturelle. Dans le Tableau 5, les

Fig. 5. Sous-réseaux cationiques dans $TiTe_3O_8$ et UTe_3O_9 ($a' = a/2$).

taux de U, Te et O au sein du produit naturel sont comparés à ceux calculés pour les formules UTe_3O_8 et UTe_3O_9 . Il ressort de ces calculs combien il est difficile

à partir de simples dosages d'uranium et de tellure, de trancher en faveur d'une des deux formules proposées. Seule une étude approfondie des systèmes UO_3-TeO_2 et UO_2-TeO_2 pouvait permettre d'attribuer à la cliffordite sa formule définitive.

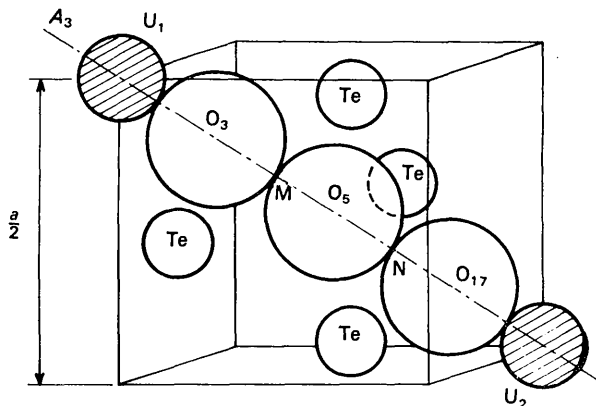


Fig. 6. Schéma représentant le mode d'insertion de l'atome d'oxygène O(5).

Tableau 5. Composition en pourcentage des phases UTe_3O_8 et UTe_3O_9

	UTe_3O_8 Gaines (1969)	UTe_3O_8 Calc.	UTe_3O_9 Calc.
U%	24 ± 1	31,8	31,1
Te%	54 ± 1	51,1	50,0
O%	22	17,1	18,9
par différence			
Total	100	100,0	100,0

Etude structurale de UTe_3O_9

N'ayant pu obtenir de monocristaux de la phase UTe_3O_9 , nous avons entrepris la détermination de la

Tableau 6. Positions atomiques comparées pour UTe_3O_8 et UTe_3O_9

	x	y	z	B	Positions	
UTe_3O_8	U(1)	0	0	0		4(a)
	U(2)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$		4(b)
	Te	0,261	0,286	0,042		24 (d)
	O(1)	0,095	0,095	0,095		8(c)
	O(2)	0,595	0,595	0,595		8(c)
	O(3)	0,174	0,422	0,091		24(d)
	O(4)	0,346	0,111	0,409		24(d)
UTe_3O_9	U(1)	0	0	0	0,58 Å ²	4(a)
	U(2)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,57	4(b)
	Te	0,263 ₆	0,284 ₅	0,047 ₄	0,48	24(d)
	O(1)	0,178	0,408	0,092	0,33	24(d)
	O(2)	0,348	0,106	0,419	0,48	24(d)
	O(3)	0,104	0,104	0,104	1,17	8(c)
	O(4)	0,600	0,600	0,600	0,47	8(c)
O(5)	0,221	0,221	0,221	0,74	8(c)	

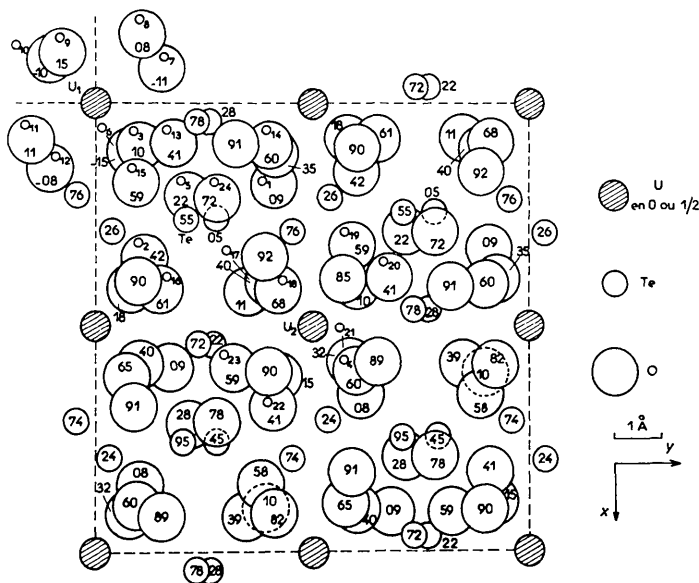


Fig. 7. Projection de la structure de UTe_3O_9 sur le plan (001).

structure cristalline de cette phase à partir de diffractogramme X de poudre. Le rayonnement utilisé était celui d'une anticathode de cuivre ($Cu K\alpha$). 82 raies, bien isolées, d'indexation simple ou multiple correspondant finalement à 148 réflexions hkl , ont servi à cette étude.

Les facteurs de diffusion atomique de l'uranium, du tellure et de l'oxygène ont été tirés des données des *International Tables for X-ray Crystallography* (1965) ou interpolés à partir de celles-ci. Les calculs ont été effectués sur IBM 1130 à l'aide d'un programme mis au point par M. Saux & G. Perez (à paraître).

Hypothèses de départ

Nous nous sommes appuyés sur les résultats structuraux obtenus par Fischer *et al.* pour la phase formulée UTe_3O_8 . Les coordonnées réduites des divers atomes annoncées par ces auteurs figurent au Tableau 6 (Fischer, Schlatti & Zemann, 1969). L'analogie des spectres X des phases UTe_3O_9 et $TiTe_3O_8$ permettait de supposer la présence de sous-réseaux cationiques très voisins. L'abaissement de la symétrie $Ia3$ de $TiTe_3O_8$ à $Pa3$ obtenu pour UTe_3O_9 impliquait cependant un doublement des positions attribuées à l'uranium (Fig. 5).

$TiTe_3O_8$ ($Ia3$)	UTe_3O_9 ($Pa3$)
8 Ti en position 8(a)	4 U(1) en position 4(a)
24 Te en position 24(d)	4 U(2) en position 4(b)
	24 Te en position 24(d)

Affinement de la structure de formulation UTe_3O_9 à l'aide de nos données

En affinant la structure de leur phase, Fischer *et al.* avaient obtenu un facteur de confiance $R=0,12$. Calculé à partir de nos propres mesure d'intensité et malgré l'utilisation d'un diffractogramme de poudre, ce facteur, obtenu avec les coordonnées réduites de Fischer, tombe à 0,096. Après plusieurs cycles d'affinement, la valeur de R est abaissée jusqu'à 0,078.

Affinement de la structure de UTe_3O_9

Nous avons en fait à placer 8 atomes d'oxygène supplémentaires dans la maille élémentaire de UTe_3O_8 afin d'aboutir à la formule UTe_3O_9 . L'examen de la répartition dans la maille des atomes déjà placés laisse apparaître la possibilité d'insérer sur chaque axe A_3 un

atome d'oxygène supplémentaire (Fig. 6). La distance $U(1)-U(2)$ est en effet égale à 9,486 Å. Les atomes d'oxygène O(3) et O(17) occupent des positions 8(c) sur l'axe A_3 . Le calcul, à partir des rayons ioniques donnés par Ahrens (1952), montre qu'il reste un espace suffisant pour insérer le troisième atome d'oxygène O(5) sur l'axe A_3 ($MN=2,65$ Å). La position cristallographique de cet atome d'oxygène comporte 8 équivalents et conduit donc à la formule souhaitée, soit UTe_3O_9 .

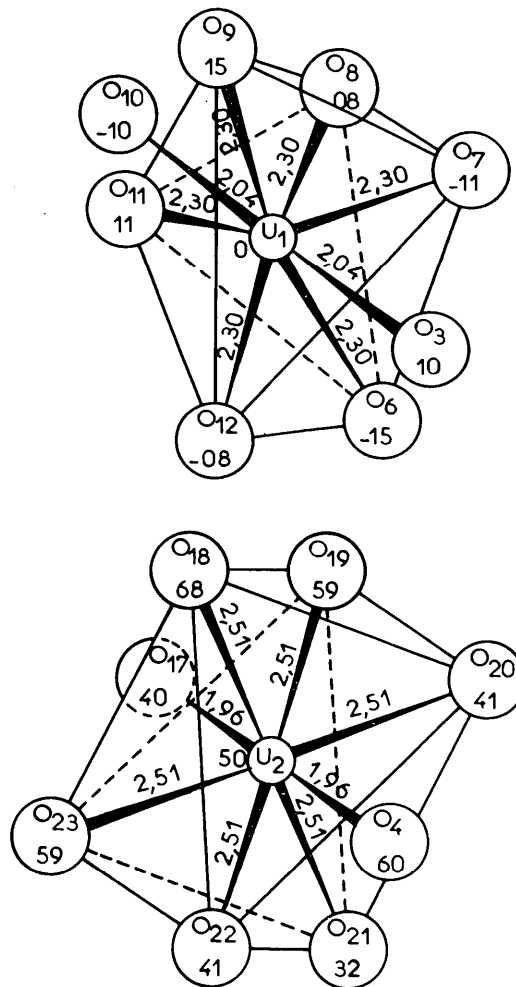


Fig 8. Environnement de l'uranium.

Tableau 7. Distances interatomiques et angles O-Te-O de UTe_3O_9

Distances interatomiques (erreur maximum $\pm 0,04$ Å)					
U(1)-O(3)	2,04 Å	U(2)-O(4)	1,96 Å	Te-O(15)	1,78 Å
U(1)-O(10)	2,04	U(2)-O(17)	1,96	Te-O(16)	2,02
U(1)-O(6)	2,30	U(2)-O(18)	2,51	Te-O(2)	2,15
U(1)-O(7)	2,30	U(2)-O(19)	2,51	Te-O(24)	2,16
U(1)-O(8)	2,30	U(2)-O(20)	2,51	Te-O(13)	2,55
U(1)-O(9)	2,30	U(2)-O(21)	2,51	Te-O(14)	2,82
U(1)-O(11)	2,30	U(2)-O(22)	2,51		
U(1)-O(12)	2,30	U(2)-O(23)	2,51		

Angles de liaisons principaux O-Te-O (erreur maximum $\pm 2,0^\circ$)

O(15)-Te-O(16)	95,80°	O(2)-Te-O(24)	156,60°
----------------	--------	---------------	---------

Après quelques cycles d'affinement, le facteur de confiance est abaissé de manière sensible: $R=0,064$ pour UTe_3O_9 , au lieu de $R=0,078$ pour la formulation UTe_3O_8 . Les coordonnées réduites et le facteur d'agitation thermique isotrope des atomes sont donnés au Tableau 6. Les distances interatomiques figurent au Tableau 7 et les facteurs de structure observés et calculés au Tableau 2.

Description de la structure

La Fig. 7 représente la projection de la structure de UTe_3O_9 sur le plan (001).

Les atomes d'uranium U(1) et U(2) possèdent chacun le même type d'environnement oxygéné avec une coordinence 8. Chaque uranium forme un groupement linéaire UO_2^{2+} avec deux atomes d'oxygène voisins

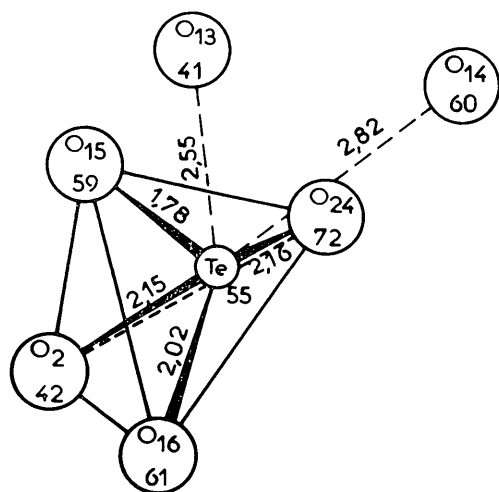


Fig. 9. Environnement du tellure.

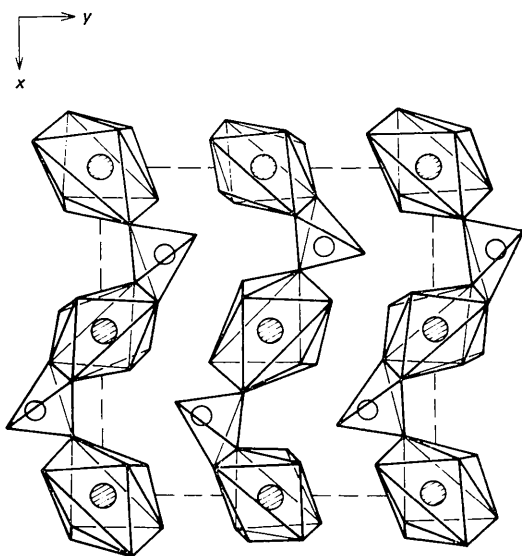


Fig. 10. Enchaînement des polyèdres oxygénés de l'uranium et du tellure dans les plans de cote $z=0$ et $\frac{1}{2}$.

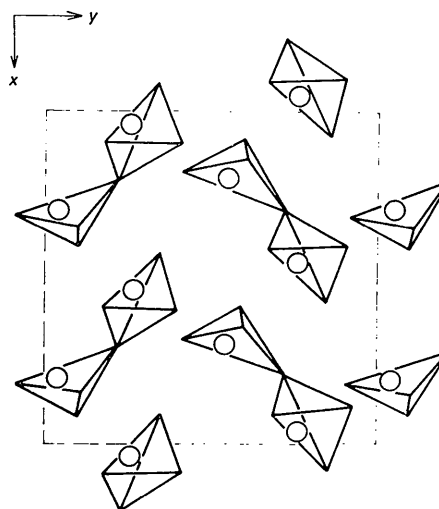


Fig. 11. Enchaînement des polyèdres oxygénés du tellure dans les plans de cote $z=\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$.

[$2(U(1)-O)=2,04$ Å; $2(U(2)-O)=1,96$ Å]. Ce groupement n'est autre que le groupement uranyle. Les six autres atomes d'oxygène forment autour de lui un octaèdre aplati [$6(U(1)-O)=2,30$ Å; $6(U(2)-O)=2,51$ Å] (Fig. 8). Cet environnement de l'uranium est en tout point comparable avec celui existant dans l'oxyde $\alpha-UO_3$ [$2(U-O)=1,90$; $6(U-O)=2,30$ Å] (Zachariasen, 1948) ou le fluorure d'uranyle UO_2F_2 [$2(U-O)=1,91$; $6(U-F)=2,50$ Å]. (Zachariasen, 1948).

Le polyèdre, formé par les atomes d'oxygène participant à l'environnement du tellure peut être assimilé à un tétraèdre distordu, les quatre distances Te-O variant de 1,78 à 2,16 Å. Notons la présence de deux autres atomes d'oxygène nettement plus éloignés (à 2,55 et 2,82 Å) (Fig. 9).

L'atome de tellure est extérieur au tétraèdre oxygéné. Ce type d'environnement particulier se retrouve dans la littérature qui rapporte en effet les types suivants: coordinence 3, le tellure étant placé au dessus d'un triangle oxygéné, et coordinence 4, le tellure se trouvant au-dessus d'un plan plus ou moins distordu formé par quatre atomes d'oxygène (Zemann, 1968; Bayer, 1969). Notons que le 9ème atome d'oxygène est inséré à l'intérieur d'un tétraèdre de tellure fortement distordu. Il se trouve à égale distance des atomes de tellure formant la base de ce tétraèdre O-Te=2,16 Å; le 4ème atome de tellure, au sommet du tétraèdre, étant nettement plus éloigné (O-Te=3,74 Å).

L'influence du doublet non engagé du tellure est nettement moins sensible dans cette structure qu'au sein de $TiTe_3O_8$.

Dans le réseau de UTe_3O_9 , on observe la même alternance de plans cationiques [U + Te] et [Te] que dans les réseaux de formule MTe_3O_8 . La Fig. 10 représente une coupe de la structure à la cote $z=\frac{1}{2}$ avec la succession de polyèdres de coordinence de l'uranium et du tellure. La Fig. 11, qui est une coupe du réseau à la cote $z=\frac{1}{4}$,

illustre la disposition des 'tétraèdres oxygénés' liés au tellure.

Conclusions

L'étude structurale de la phase UTe_3O_8 , effectuée sur spectre de poudre confirme donc partiellement les résultats de Fischer, Schlatti & Zemann basés sur la formulation UTe_3O_8 . Mais l'introduction d'un neuvième atome d'oxygène mise en évidence par l'étude chimique et magnétique s'avère indispensable pour mener à bien l'affinement de la structure. On ne saurait douter dans ces conditions que la cliffordite ne répond pas à la formule UTe_3O_8 , mais possède en réalité la composition UTe_3O_9 .

Références

AHRENS, L. H. (1952). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 155.
 ASPREY, L. B., CUNNINGHAM, B. B. & COTTON, A. (1960). *Progress in Inorganic Chemistry*, **2**, 289.

BAYER, G. (1969). *Fortschr. Min.* **46** (1), 41.
 DAWSON, J. K. & LISTER, B. A. J. (1952). *J. Chem. Soc.* p. 5041.
 FISCHER, R., SCHLATTI, M. & ZEMANN, J. (1969). *Naturwissenschaften*, **93**, 1.
 GAINES, R. V. (1969). *Amer. Min.* **54**, 697.
 GALY, J. & MEUNIER, G. (1969). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **268**, 1249.
International Tables for X-ray Crystallography (1965). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 KHODADAD, P. (1962). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **255**, 1617.
 LEASK, J. M., ROBERTS, L. E. J., WALTER, A. J. & WOLF, W. P. (1963). *J. Chem. Soc.* p. 4788.
 MEUNIER, G. & GALY, J. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 602.
 PEREZ, G. & SAUX, M., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, en cours de parution.
 PERIO, P. (1955). Thèse, Paris.
 ZACHARIASEN, W. H. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 265, 277.
 ZEMANN, J. (1968). *Z. Kristallogr.* **127**, 319.

Acta Cryst. (1971). **B27**, 616

Die Kristallstruktur von α - Li_5GaO_4 *

VON F. STEWNER UND R. HOPPE

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Giessen, Giessen, Deutschland

(Eingegangen am 9. Februar 1970 und wiedereingereicht am 25. Mai 1970)

α - Li_5GaO_4 is orthorhombic with $a=9.173$, $b=9.094$, $c=9.202 \pm 0.003$ Å, $Z=8$, space group $Pbca$. The structure, which has been refined by least squares with 354 hkl , is a superstructure of Li_2O with 'isolated' GaO_4 groups and vacancies in the cation lattice.

Es ist interessant und überrascht, dass im System Li_2O/Ga_2O_3 neben $LiGaO_2$, das Ivanov-Emin & Rovik (1947) aus $LiGa(OH)_4$ und Hoppe & Sprenger (1959) einkristallin aus Li_2O/Ga_2O_3 -Gemengen erhielten und das von Mareziò (1965) vollständig aufgeklärt wurde, nicht Li_3GaO_3 , wohl aber Li_5GaO_4 existiert. Nach Blasse (1964) soll Li_5GaO_4 gemäss $Li_5\Box_2GaO_4$ eine tetragonale Ordnungsvariante des Li_2O -Typs mit $a=6,50$ und $c=9,01$ Å sein. Da der auf Pulverdaten beruhende Strukturvorschlag von Blasse (1964) elektrostatisch unwahrscheinlich ist, erschien eine Neuuntersuchung des Systems Li_2O/Ga_2O_3 wünschenswert. Dies umso mehr, als wir seit einiger Zeit 'Kationen-reiche' Oxide ($A_xB_yO_z$ mit $x+y > z$) systematisch untersuchen (Hoppe, 1967) und Stewner & Hoppe (1970) am Beispiel von Li_3InO_3 , $Li_{31}In_{11}O_{32}$ etc. besonders interessante Verbindungen dieser Art am Nachbarsystem Li_2O/In_2O_3 untersucht haben. Es zeigt sich, dass Li_5GaO_4 dimorph ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) ist. Wir erhielten von beiden Modifikationen Einkristalle (Stewner & Hoppe, 1968).

Zur Versuchsführung, Darstellung der Proben

Innige Gemenge von Li_2O und 'aktivem' α - Ga_2O_3 wurden im Bereich $Li:Ga=1:1$ bis $6:1$ erhitzt. Nach Ausweis der Guinieraufnahmen tritt neben $LiGaO_2$ eine zweite Phase auf, die nur dann rein erhalten wurde, wenn im Gemenge $Li:Ga > 5:1$ war. Die Aufnahmen zeigten weiterhin, dass diese Verbindung in zwei Modifikationen auftritt; der Umwandlungspunkt liegt bei 700 °C (DTA).

Einkristalle von α - Li_5GaO_4 erhielt man aus dem Pulver (48h, 700 °C, Ni-Bömbchen) analog wie bei Li_3InO_3 (Stewner & Hoppe, 1970). Identität von Pulver und Einkristall wird durch die Übereinstimmung der Pulverdaten bei der Intensitätsrechnung mit den Parametern der Einkristalldaten belegt.

Abmessungen der Elementarzelle, Raumgruppe

Drehkristall-, Weissenberg- und Precessionsaufnahmen zeigen, dass α - Li_5GaO_4 orthorhombisch mit

$$a=9,173, \quad b=9,094, \quad c=9,202 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

* Teil der Dissertation Stewner, F. D26 Giessen, 1969.