

Structure Cristalline d'un Oxotellurate Mixte, Te^{IV} et Te^{VI}: K₂Te^{IV}Te^{VI}O₁₂. Pentacoordination du Tellure(IV) par les Atomes d'Oxygène

PAR FRANÇOISE DANIEL, JACQUES MORET, MAURICE MAURIN ET ETIENNE PHILIPPOT

Laboratoire de Chimie Minérale C, ERA 314, Chimie des Matériaux, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 7 décembre 1977, accepté le 5 janvier 1978)

K₂Te^{IV}Te^{VI}O₁₂ is monoclinic, space group *C2/m* with cell constants $a = 12.360(4)$, $b = 7.248(2)$, $c = 11.967(4)$ Å, $\beta = 105.68(2)^\circ$ and $Z = 4$. The structure was solved by means of Patterson and Fourier syntheses and refined to a final R value of 0.022. This structure is characterized by the five-oxygen coordination of Te^{IV}, the simultaneous presence of Te^{IV} and Te^{VI} in a metallic cation compound, the corner-sharing octahedral sheet (Te^{VI}O₄)_n with triangular and hexagonal sites and the very short bridge Te^{VI}—O—K (with Te^{VI}—O = 1.799 and K—O = 2.479 Å). These bond lengths are discussed in terms of the O atom surroundings, in particular the free lone pair on Te^{IV}.

Introduction

Dans le cadre des travaux menés au laboratoire sur les composés oxygénés du tellure à valence mixte, seuls les oxydes Te₂O₅ (Lindqvist & Moret, 1973*a*), Te₄O₉ (Lindqvist & Moret, 1975) ou hydroxyoxydes H₂Te₂O₆ (Lindqvist & Moret, 1973*b*) avaient conduit à l'obtention de monocristaux permettant une étude structurale détaillée qui venait confirmer l'existence simultanée dans ces composés du tellure aux valences IV et VI.

Dans l'ensemble des travaux présentés sur ce sujet, seul Fritt (1973) annonçait l'existence d'un composé du bismuth et du tellure Bi₃Te₂O₈ mettant en jeu les degrés d'oxydation IV et VI de l'atome de tellure. Aucune étude détaillée ne permettait cependant de confirmer cette hypothèse.

Ce n'est que très récemment que nous avons pu réaliser la synthèse cristalline d'un composé de formule globale K₂Te₄O₁₂ mettant en jeu les deux valences du tellure (Te^{IV} et Te^{VI}) et un cation métallique K⁺. Il devenait dès lors intéressant d'effectuer l'étude structurale de ce composé pour définir les coordinations propres des atomes de tellure, dans leurs environnements par les atomes d'oxygène ainsi que leur arrangements.

Données expérimentales

Montignie (1943, 1946, 1947) avait déjà précisé les conditions d'obtention de cette phase sous forme pulvérulente. Toutefois ce dernier pensait avoir isolé une phase ne contenant que du Te^{VI}, de formule K₂Te₄O₁₃.

L'obtention de petits monocristaux de ce composé a été conduite par synthèse hydrothermale à 550°C sous 1000 bar pendant 24 h.

Tableau 1. Données radiocristallographiques relatives à K₂Te^{IV}Te^{VI}O₁₂

Pour tous les tableaux, les écarts types sont donnés entre parenthèses.

Maille monoclinique	$M_r = 780.6$
$a = 12,360(4)$ Å	Masse volumique (20°C)
$b = 7,248(2)$	$\rho_{\text{cal}} = 5,03 \text{ g cm}^{-3}$
$c = 11,967(4)$	$\rho_{\text{exp}} = 5,02$
$\beta = 105,68(2)^\circ$	Groupe d'espace <i>C2/m</i>
$V = 1032,2 \text{ Å}^3$	Coefficient d'absorption linéaire
$Z = 4$	$\mu = 124,7 \text{ cm}^{-1}$ (Mo $K\alpha$, $\lambda = 0,7107$ Å)

Une étude préliminaire en chambre de Weissenberg et de précession de Buerger permet de déterminer les constantes radiocristallographiques de la maille de ce composé qui sont regroupées dans le Tableau 1. Les monocristaux se présentent sous forme de prismes parallélépipédiques de couleur jaune. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un monocristal de dimensions 0,06 × 0,08 × 0,16 mm.

Pour l'enregistrement des intensités de diffraction nous avons utilisé un diffractomètre automatique Nonius CAD-4 (rayonnement Mo $K\alpha$, monochromateur à lame de graphite) avec un balayage ω - θ . 1264 réflexions pour des valeurs de $(\sin \theta)/\lambda \leq 0,8 \text{ Å}^{-1}$ et de $\sigma(I)/I \leq 0,30$ ont été conservées pour la détermination et l'affinement de la structure. La valeur de $\sigma(I)/I$ a été calculée d'après la relation proposée par Susa & Steinfink (1971). Les corrections d'absorption faibles et d'extinction secondaire isotrope, nettement plus importantes ont été calculées.

Détermination de la structure

Une synthèse de Patterson tridimensionnelle permet de localiser les cinq atomes de tellure en positions

Tableau 2. Paramètres finals ($\times 10^4$) pour $K_2Te^{IV}Te_3^{VI}O_{12}$ et facteurs de température isotropes correspondants

Notation de Wyckoff	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)
Te(1) <i>b</i>	$\frac{1}{2}$	0	0	0,34 (2)
Te(2) <i>c</i>	0	0	$\frac{1}{2}$	0,49 (2)
Te(3) <i>e</i>	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	0,41 (2)
Te(4) <i>f</i>	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0,45 (2)
Te(5) <i>i</i>	7344 (5)	0	2579 (5)	0,56 (2)
K(1) <i>i</i>	5660 (3)	0	6917 (3)	2,24 (7)
K(2) <i>i</i>	9190 (2)	0	8175 (2)	1,75 (6)
O(1) <i>i</i>	5833 (6)	0	1595 (6)	0,67 (10)
O(2) <i>i</i>	7435 (6)	0	5568 (5)	0,59 (10)
O(3) <i>i</i>	8022 (6)	0	196 (6)	1,23 (12)
O(4) <i>i</i>	-25 (7)	0	3490 (7)	1,62 (12)
O(5) <i>j</i>	6666 (4)	1852 (6)	3452 (4)	0,60 (7)
O(6) <i>j</i>	2531 (4)	2425 (6)	1560 (4)	0,90 (7)
O(7) <i>j</i>	6176 (4)	2957 (7)	5448 (4)	0,93 (7)
O(8) <i>j</i>	4112 (4)	1861 (6)	443 (4)	0,69 (7)

particulières: deux en position 2(*b,c*) et trois en position 4(*e,f,i*).

La suite de la détermination a révélé que ce dernier en 4(*i*) était l'atome de Te^{IV} . Une synthèse de différence de Fourier utilisant la contribution de ces atomes lourds permet de localiser les atomes plus légers de potassium et d'oxygène.

L'affinement de ces atomes en tenant compte de leur facteur de température isotrope conduit à une valeur de $R = 0,048$. Cette valeur converge vers une valeur de $R = 0,028$, si on tient compte d'un facteur d'extinction secondaire isotrope, $g = 1,08 (4) \times 10^{-4}$.

Un affinement anisotrope final des atomes lourds de tellure et de potassium converge vers une valeur finale de $R = 0,022$ [$g = 1,07 (4) \times 10^{-4}$]. Le Tableau 2 rassemble les coordonnées atomiques finales et les facteurs de température isotropes correspondants.*

Les facteurs de diffusion atomiques utilisés sont ceux calculés par Doyle & Turner (1968) pour le potassium et l'oxygène et par Cromer & Waber (1965) pour le tellure.

Description de la structure

La structure de $K_2Te^{IV}Te_3^{VI}O_{12}$ est essentiellement constituée de couches d'octaédres $Te^{VI}O_6$, parallèles au plan *ab* aux cotes $z = 0$ et $\frac{1}{2}$ (Fig. 1*a,b*). La cohésion entre ces plans est assurée par les atomes de Te^{IV} ,

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33337: 13 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

pentacoordinés par les atomes d'oxygène et par les cations potassium (Fig. 2) situés à des cotes voisines de $z = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$.

Les couches d'octaèdre peuvent être décrites comme étant constituées de chaînes d'octaédres TeO_6 parallèles à la direction de l'axe *b*, chaque octaèdre mettant en commun deux sommets opposés avec deux octaédres voisins. Ces chaînes de formule globale $(TeO_5)_n$ sont à leur tour très fortement reliées entr'elles pour constituer les couches d'octaédres de formule globale $(TeO_4)_n$. Leur liaison se fait par l'intermédiaire d'octaédres TeO_6 qui mettent en commun deux sommets équatoriaux avec deux sommets de deux octaédres consécutifs d'une même chaîne, et les deux autres sommets équatoriaux avec deux sommets de deux octaédres consécutifs de la chaîne voisine.

Ces couches d'octaédres $(TeO_4)_n$ laissent apparaître deux types de lacunes de symétrie approximativement triangulaire et hexagonale. Elles constituent un type d'arrangement original parmi l'ensemble des phases condensées connues pour les oxotellurates ou prévues dans la systématique proposée par Lindqvist (1973). [Rappelons que les couches d'octaédres de formule globale $(TeO_4)_n$ rencontrés dans H_2TeO_4 (Moret, Philippot, Maurin & Lindqvist, 1974) et Te_2O_5 (Lindqvist & Moret, 1973*a*) présentent un arrangement comparable aux couches d'octaédres présentes dans la structure type ReO_3 .]

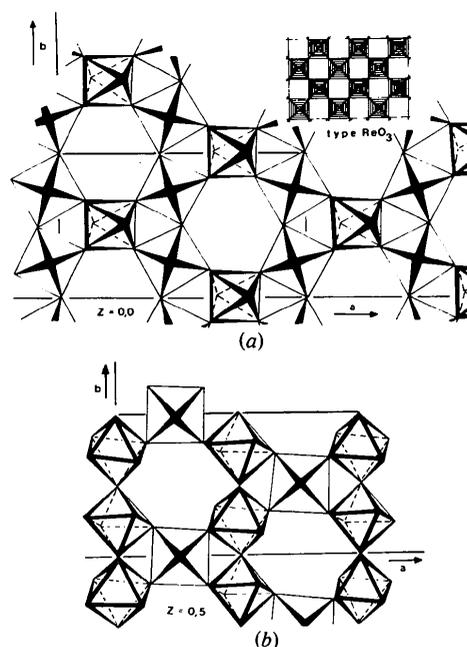


Fig. 1. (a) Schématisation des plans d'octaédres, $(TeO_4)_n$, à la cote $z = 0,0$ mettant en évidence les sites hexagonaux et triangulaires comparés au site carré des plans d'octaèdre des structures de type ReO_3 . (b) Schématisation des plans d'octaédres, $(TeO_4)_n$, à la cote $z = 0,5$.

Les octaédres indépendants constitutifs de ces couches d'octaédres peuvent être rangés en trois types distincts suivant les distances Te—O rencontrées (Tableau 3) (de part la position des atomes de Te^{VI} , sur des centres d'inversion, chaque octaèdre est caractérisé par trois couples de distances Te—O): (1) type quasi régulier [$1,88 < Te-O < 1,94$ Å dans $Te(1)$ et $Te(4)$]; (2) type assez régulier à trois couples différents [$Te-O \approx 1,86; 1,92$ et $1,97$ Å dans $Te(3)$]; (3) type très déformé [$Te-O = 1,80$ Å et $2 \times Te-O = 2,04$ Å dans $Te(2)$].

La valeur moyenne de $1,92$ Å observée pour la distance $Te^{VI}-O$ dans ces divers octaédres est en bon accord, d'une part avec chacune des distances Te—O rencontrées dans notre premier type d'octaèdre et d'autre part avec celles calculées à partir des travaux

résumés par Lindqvist (1973) et données dans des publications récentes sur Li_2TeO_4 : $1,92$ Å (Daniel, Moret, Philippot & Maurin, 1977) et Na_2TeO_4 : $1,95$ Å (Daniel, Maurin, Moret & Philippot, 1977). Dans notre deuxième type d'octaèdre, on constate qu'un raccourcissement marqué d'une liaison ($\approx 1,85$ Å) correspond à un allongement similaire d'une autre liaison ($\approx 1,97$ Å). Si ce raccourcissement s'accroît ($1,799$ Å dans notre cas, valeur $Te^{VI}-O$ la plus courte relevée à notre connaissance) on observe un allongement plus marqué des deux autres couples de distance Te—O.

Il est légitime de conclure à propos du raccourcissement particulier de certaines liaisons Te—O à une répartition préférentielle de la charge anionique sur les atomes d'oxygène de ces liaisons et à un renforcement marqué de leur ordre de liaison.

Ces liaisons Te—O plus courtes correspondent aux atomes d'oxygène terminaux des octaédres TeO_6 , elles sont dirigées entre les couches et assurent plus particulièrement, par l'intermédiaire des atomes d'oxygène porteurs de la charge résiduelle anionique, la cohésion de l'édifice par leur interaction avec les cations K^+ disposés entre les couches. Cette cohésion est également assurée par les ponts $Te^{VI}-O-Te^{IV}$, ces derniers atomes étant eux-mêmes situés entre les couches (Fig. 2).

Le Tableau 3 rassemble les angles et distances caractéristiques de l'environnement de l'atome de Te^{IV} . En première approximation, on constate que cet atome est pentacoordiné par les atomes d'oxygène. En fait on doit plutôt parler d'une coordination $3 + 2$ car deux liaisons Te—O sont nettement plus longues ($2,275$ Å) que les trois autres. La Fig. 3 schématise cet environnement pyramidal à base rectangulaire très déformée. Cet indice de coordination 5 ou $3 + 2$ n'avait encore jamais été rencontré à notre connaissance pour les composés oxygénés du Te^{IV} bien qu'il soit par contre général dans le cas des composés fluorés: $CsTeF_5$ (Jumas, Maurin & Philippot, 1977); $KTeF_5$ (Mastin, Ryan & Asprey, 1970).

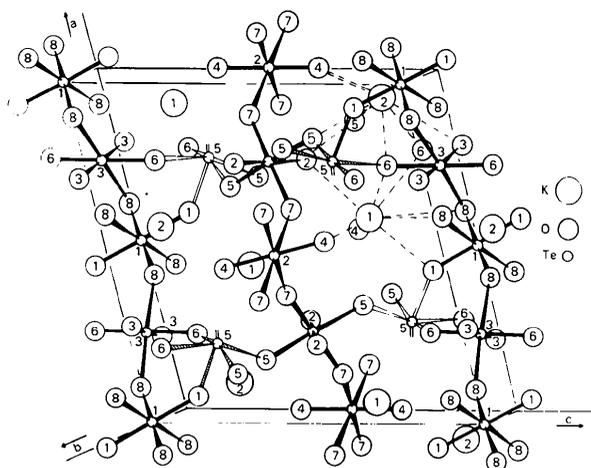


Fig. 2. Vue perspective de la structure de $K_2Te^{IV}Te_3^{VI}O_{12}$ limitée aux atomes de tellure de cote $0 < y < \frac{1}{2}$, l'autre moitié s'obtient par une translation $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$. En traits pleins, octaèdre $Te^{VI}O_6$. Les pyramides $Te^{IV}O_5$ avec l'atome de tellure à la cote $y = \frac{1}{2}$ ont été hachurées. Les lignes — schématisent les interactions K—O, avec une double ligne == pour la distance courte K(2)—O(4).

Tableau 3. Environnement des atomes de tellure, distances (Å) et angles ($^\circ$) caractéristiques

Te^{VI}		Te^{IV}	
Octaédres d'une chaîne		Distances Te—O inférieures à 3,5 Å et angles correspondants	
$z = 0$	$z = \frac{1}{2}$	Vers	Dans la pyramide TeO_5
$2 \times Te(3)-O(6)$ 1,858 (5)	$2 \times Te(4)-O(7)$ 1,884 (5)	couche à	$O_{\text{équa}}-Te-O_{\text{équa}}$
$2 \times Te(3)-O(3)$ 1,916 (3)	$2 \times Te(4)-O(5)$ 1,919 (4)	$z = 0$	$O(5)-Te(5)-O(5)$ 83,4 (3)
$2 \times Te(3)-O(8)$ 1,973 (5)	$2 \times Te(4)-O(2)$ 1,945 (2)	$z = \frac{1}{2}$	$2 \times O(5)-Te(5)-O(6)$ 81,3 (2)
Octaédres entre chaîne		$z = 0$	$O(6)-Te(5)-O(6)$ 110,2 (2)
$z = 0$	$z = \frac{1}{2}$	$2 \times Te(5)-O(7)$ 2,963 (5)	$O_{\text{ax}}-Te-O_{\text{équa}}$
$4 \times Te(1)-O(8)$ 1,903 (5)	$2 \times Te(2)-O(4)$ 1,799 (8)	$Te(5)-O(4)$ 3,138 (8)	$2 \times O(1)-Te(5)-O(5)$ 81,2 (2)
$2 \times Te(1)-O(1)$ 1,908 (7)	$4 \times Te(2)-O(7)$ 2,042 (5)	$Te(5)-O(3)$ 3,182 (7)	$2 \times O(1)-Te(5)-O(6)$ 83,9 (2)
Valeurs limites des angles O—Te—O voisins de 90°		Principaux angles avec une distance voisine de 3,0 Å	
$Te(1)$ 85,2 (2)—94,8 (2)	$Te(3)$ 84,7 (3)—95,3 (3)	$2 \times O(5)-Te(5)-O(7)$ 60,5 (2)	
$Te(2)$ 85,3 (2)—94,7 (2)	$Te(4)$ 86,7 (2)—93,3 (2)	$2 \times O(5)-Te(5)-O(7)$ 100,0 (2)	
		$O(1)-Te(5)-O(4)$ 163,4 (2)	

Dans cette pyramide à base rectangulaire, qui admet un plan de symétrie passant par Te(5) et O(1), la liaison axiale Te(5)—O(1) est nettement plus courte que les quatre autres (1,920 au lieu de $2 \times 2,017$ et $2,275$ Å). De même tous les angles $O_{ax}-Te-O_{\text{equa}}$ sont inférieurs à 90° . Ces déformations en accord avec la théorie de Gillespie (1972) confirment l'activité stéréochimique de la paire libre, *E*, de l'atome de Te^{IV} qui se manifeste dans une région sensiblement opposée à celle de l'oxygène axial O(1) et conduit à considérer pour l'atome de Te^{IV} un environnement octaédrique de formule TeO₅E.

Il faut toutefois noter que cet octaèdre est très fortement distordu puisque, outre les différences entre longueurs de liaison Te—O, l'angle $O_{\text{equa}}-Te-O_{\text{equa}}$ correspondant aux deux distances longues Te—O de 2,275 Å, est nettement plus ouvert que la moyenne des trois autres ($110,2^\circ$ au lieu de $82 \pm 2^\circ$).

Un autre facteur de cohésion entre les couches d'octaèdre TeO₆ est apportée par les cations potassium dont les environnements sont schématisés à la Fig. 4. La particularité de ces cations, et par conséquent de leur polyèdre de coordination, est de se correspondre par paires à travers un centre d'inversion conduisant à des polyèdres complexes K(1)₂O₂₀ et K(2)₂O₁₈ où se situent les deux ions K⁺. Le Tableau 4 rassemble l'ensemble des valeurs correspondant aux distances K—O que nous avons retenues.

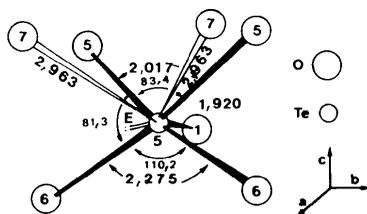


Fig. 3. Environnement de l'atome de Te^{IV}, Te(5), par les atomes d'oxygène dans un rayon inférieur à 3,1 Å.

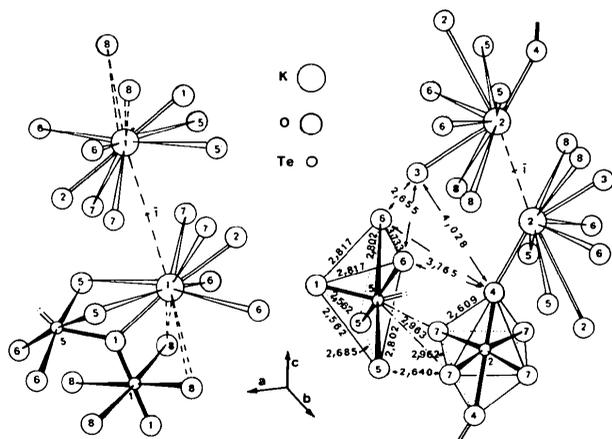


Fig. 4. Polyèdres de coordination des atomes de potassium par les atomes d'oxygène en tenant compte des atomes de tellure voisins.

Bien qu'une distance, K(2)—O(4) = 2,479 Å, soit anormalement courte, les valeurs moyennes établies pour l'ensemble de l'environnement sont plus élevées que celles données dans les *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) (3,01 et 3,08 Å au lieu de 2,91 Å pour KO₉ et KO₁₀). Ces distances moyennes élevées ainsi que la disposition en paire de ces cations K⁺ rendent compte de leurs facteurs de température élevés. Il est d'ailleurs significatif que le facteur de température de K(1) soit plus élevé ($B = 2,24 \text{ \AA}^2$) que celui de K(2) ($B = 1,75 \text{ \AA}^2$) pour lequel on note une distance K—O extrêmement courte. Un calcul de l'espace libre délimité par les quatre atomes d'oxygène les plus proches de ce cation (Hocquemiller, 1977), en prenant 1,40 Å comme rayon d'un atome d'oxygène, montre que l'on dispose seulement d'une sphère de rayon, 1,15 Å [rayon K⁺ = 1,38 Å d'après Shannon (1976)].

Sur la base des données que nous venons de rassembler, nous allons essayer d'expliquer les différentes particularités structurales de cet édifice, en particulier les distances très courtes du pont K(2)—O(4)—Te(2) (2,479 et 1,799 Å) ainsi que la très forte déformation de l'octaèdre TeO₅E (Figs. 3 et 4).

La distance K(2)—O(4) de 2,479 Å conduit à envisager un caractère covalent marqué de cette liaison [la somme des rayons ioniques d'après Shannon (1976) est $r_{O^{2-}}(1,40) + r_{K^+}(1,38) = 2,78 \text{ \AA}$]. A notre connaissance aucune distance inférieure à 2,60 Å n'avait été signalée dans la littérature. On peut noter comme valeurs très courtes: 2,613 Å dans K₄SnO₄ (Marchand, Piffard & Tournoux, 1975) et 2,654 Å dans KHTeO₄ (Lindqvist, 1973). Dans notre cas il faut souligner que l'atome O(4) est le seul atome d'oxygène qui n'est pas impliqué dans un pont Te—O—Te. Il en résulte une surcharge électronique sur cet atome qui conduit à un raccourcissement de la liaison Te(2)—O(4) et à une interaction importante avec le cation K(2)⁺.

Toutefois cette surcharge électronique sur O(4) ne peut expliquer entièrement des distances aussi courtes. En effet, si on compare à une structure voisine, KHTeO₄ (Lindqvist, 1973), où des oxygènes sont porteurs de la charge anionique, on constate que les valeurs du pont K—O—Te (2,654 et 1,883 Å) bien que courtes, ne sont pas du même ordre de grandeur que celles que nous présentons ici.

Pour avoir une justification satisfaisante, il faut également tenir compte de la paire libre, *E*, de l'atome

Tableau 4. Distances K—O inférieures à 3,50 Å

K(1)—O(1)	2,891 (7)	K(2)—O(4)	2,479 (8)
3 × K(1)—O(7)	2,949 (5)	3 × K(2)—O(6)	2,842 (5)
2 × K(1)—O(6)	3,034 (5)	2 × K(2)—O(5)	3,000 (5)
K(1)—O(2)	3,054 (7)	K(2)—O(3)	3,134 (8)
2 × K(1)—O(5)	3,096 (5)	2 × K(2)—O(8)	3,231 (5)
2 × K(1)—O(8)	3,376 (5)	K(2)—O(2)	3,283 (7)
		K(2)—O(3)	3,470 (8)

de Te^{IV} , $Te(5)$ (Fig. 4). En effet, si on se réfère à des travaux récents de Galy, Meunier, Anderson & Aström (1975) et Vicat (1977), on peut localiser la densité maximum de charge de la paire libre aux environs de 1,5 Å du centre de l'atome de Te^{IV} . Il s'ensuit une inter-répulsion importante $E-O(4)$ [puisqu'il y a la distance $Te(5)-O(4) = 3,138$ Å] qui se traduit par une ouverture maximum de l'angle du pont $K(2)-O(4)-Te(2)$ de $155,4^\circ$ et donc un raccourcissement des longueurs de liaison de ce pont. Ainsi l'action conjuguée de la paire libre, E , et de la surcharge électronique de l'atome $O(4)$ expliquent mieux les distances anormalement courtes rencontrées.

Comme corollaire du raccourcissement de la liaison 'axiale' $Te-O(4)$, on observe un allongement caractéristique des liaisons $Te-O(7)$ 'équatoriales' (2,042 Å). D'autre part il est intéressant de noter que la distance $Te(5)-K(2) = 4,610$ Å montre que le centre de gravité de charge de la paire libre, E , se situe à $4,61 - 1,50 = 3,11$ Å de l'ion $K(2)^+$, c'est à dire à une distance comparable à celle des atomes d'oxygène décomptés dans son environnement. On peut donc inclure cette paire libre dans cet environnement, ce qui conduira à formuler le polyèdre de coordination de l'ion $K(2)^+$: $K(2)_2O_{18}E_2$, comparable alors pour le nombre de voisins à celui de $K(1)^+$: $K(1)_2O_{20}$.

Enfin en ce qui concerne le groupement TeO_5E , si l'on tient compte en plus des interactions $E-K(2)$ et $E-O(4)$ de la proximité des oxygènes $O(7)$ [$Te(5)-O(7) = 2,963$ Å], on comprend que sous l'effet de l'interaction paire libre atomes d'oxygène $O(7)$, la direction de la paire libre, contenue dans le plan de symétrie du groupement, puisse basculer légèrement vers les groupes d'atomes $O(6)$. Ceci rend plus directe l'interaction $E-K(2)$ et justifie l'écartement des atomes $O(6)-O(6)$ (3,733 Å) et $O(6)-O(4)$ (3,765 Å) nettement supérieur à la moyenne des autres distances $O-O$ présentées dans la Fig. 4 ($2,7 \pm 0,2$ Å).

En conclusion, si on se rapporte à la Fig. 4, on constate que les deux groupements $K(2)_2O_{18}E_2$ et $K(1)_2O_{20}$ et leurs environnements directs se différencient dans certaines de leurs caractéristiques structurales [en particulier longueurs de liaisons $Te(2)-O(4)$ et $K(2)-O(4)$ anormalement courtes]. Ceci est dû essentiellement à l'orientation de la paire libre E des

atomes de Te^{IV} , $Te(5)$, tournée vers le centre d'inversion de l'édifice dans le cas de $K(2)_2O_{18}E_2$ et participant à des interactions fortes $E-O(4)$ et $E-K(2)$, tandis qu'elle est orientée dans le sens opposé dans le cas de $K(1)_2O_{20}$.

Références

- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
- DANIEL, F., MAURIN, M., MORET, J. & PHILIPPOT, E. (1977). *J. Solid State Chem.* **22**, 113-119.
- DANIEL, F., MORET, J., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1977). *J. Solid State Chem.* **22**, 385-391.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390-397.
- FRITT, B. (1973). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **277**, 1227-1229.
- GALY, J., MEUNIER, G., ANDERSON, S. & ASTRÖM, A. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 142-159.
- GILLESPIE, R. J. (1972). *Molecular Geometry*. London: Van Nostrand Reinhold.
- HOCQUEMILLER, M. (1977). *Acta Cryst.* **A33**, 585-588.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JUMAS, J. C., MAURIN, M. & PHILIPPOT, E. (1977). *J. Fluorine Chem.* **10**, 219-230.
- LINDQVIST, O. (1973). Thèse, Chalmers Institute of Technology, Univ. of Göteborg, Göteborg, Sweden.
- LINDQVIST, O. & MORET, J. (1973a). *Acta Cryst.* **B29**, 643-650.
- LINDQVIST, O. & MORET, J. (1973b). *Acta Cryst.* **B29**, 956-963.
- LINDQVIST, O. & MORET, J. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1255-1259.
- MARCHAND, R., PIFFARD, Y. & TOURNOUX, M. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 511-514.
- MASTIN, S. H., RYAN, R. R. & ASPREY, L. B. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 2100-2103.
- MONTIGNIE, J. (1943). *Ann. Pharm. Fr.* **1**, 107-114.
- MONTIGNIE, J. (1946). *Ann. Pharm. Fr.* **4**, 251-253.
- MONTIGNIE, J. (1947). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 749-750.
- MORET, J., PHILIPPOT, E., MAURIN, M. & LINDQVIST, O. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1813-1818.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751-767.
- SUSA, K. & STEINFINK, H. (1971). *J. Solid State Chem.* **3**, 75-82.
- VICAT, J. (1977). Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. de Grenoble, France.