

- DWIGGINS, C. W. JR (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 395–396.
 FUKAMACHI, T. (1971). Tech. Rep. B12. Institute for Solid State Physics, Univ. of Tokyo.
International Tables for X-ray Crystallography (1967). Vol. II, 2nd ed. Birmingham: Kynoch Press.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 IWATA, M. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 59–69.
 IWATA, M. & SAITO, Y. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 822–832.
 JOHANSEN, H. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 353–355.
 JOHNSON, K. H. & SMITH, F. C. JR (1972). *Phys. Rev. Sect. B*, **5**, 831–843.
 KOBAYASHI, A., MARUMO, F. & SAITO, Y. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2709–2715.
 MARUMO, F., ISOBE, M. & AKIMOTO, S. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 713–716.
 MARUMO, F., ISOBE, M., SAITO, Y., YAGI, T. & AKIMOTO, S. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1904–1906.
 PALENIK, G. J. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 503–507.
 PISTORIUS, C. W. F. T. (1962). *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, **35**, 109–121.
 REES, B. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 483–488.
 SAKURAI, T. (1967). *X-ray Crystal Structure Analysis*. Tokyo: Shokabo.
 STEVENS, E. D. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 612–619.
 STEVENS, E. D. & COPPENS, P. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 915–917.
 TORIUMI, K., OZIMA, M., AKAOGI, M. & SAITO, Y. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1093–1096.
 ZACHARIASEN, W. H. & ZIEGLER, G. E. (1931). *Z. Kristallogr.* **80**, 164–173.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 3156–3160

Structure Cristalline d'un Oxotellurate, Li₄Te^{VI}O₅, à Groupement Anionique Individualisé: Te₂^{VI}O₁₀⁸⁻

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

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

(Reçu le 21 mars 1978, accepté le 30 mai 1978)

Li₄TeO₅ is triclinic, space group $P\bar{1}$, with cell parameters $a = 5.186$ (1), $b = 7.765$ (1), $c = 5.120$ (1) Å, $\alpha = 101.96$ (1), $\beta = 101.89$ (1), $\gamma = 107.58$ (1)° and $Z = 2$. The structure was solved by means of Patterson and Fourier syntheses and refined to a final R value of 0.02. This structure is characterized by a dimeric anion Te₂O₁₀⁸⁻, made up of two edge-sharing octahedra TeO₆. From this structure, it is apparent that Li₄TeO₅ is of the NaCl type, with the Te and Li atoms distributed over the cation positions. The ordered layers are parallel to the ($\mathbf{a} + \mathbf{b}$, \mathbf{c}) plane. These are composed of two close-packed planes of O atoms between which the Li and Te atoms occupy $\frac{1}{3}$ and $\frac{2}{3}$ of the octahedral holes, respectively. Between two such sheets, there are Li atoms in all the octahedral holes.

Introduction

Dans le cadre de nos recherches sur les composés oxygénés du tellure afin d'élucider les problèmes de coordination du tellure(IV) et du tellure(VI), nous avons recherché dans les systèmes Li₂O–TeO₂–TeO₃ l'obtention de phases mixtes. C'est ainsi qu'il avait été avancé la présence possible, lors de la dégradation de Li₂TeO₄ pour donner Li₂TeO₃, d'une phase Li₄Te₂O₇.

Des monocristaux avaient alors pu être isolés de la masse obtenue par traitement d'un mélange Li₂TeO₄, Li₂TeO₃ comprimé à 12 t cm⁻² puis porté rapidement à 850°C et ensuite trempé. Les caractéristiques cristallographiques obtenues à partir d'un de ces monocristaux avaient été présentées comme étant celles de Li₄Te₂O₇ (Cachau-Hereillat, 1972; Moret, Norbert & Cachau-Hereillat, 1973).

Nous avons donc entrepris l'étude structurale détaillée de cette phase qui a montré que l'on était en présence d'une phase cristalline de formule globale Li₄TeO₅ mettant en jeu exclusivement le tellure au degré d'oxydation VI et présentant un arrangement anionique inédit.

Sans renoncer à l'hypothèse avancée d'une phase intermédiaire mixte Li₄Te₂O₇, il est certain que les conditions d'obtention de celle-ci posent des problèmes qui n'apparaissent pas encore résolus et sur lesquels nous travaillons. Nous nous proposons de présenter ici les résultats de l'étude structurale de Li₄TeO₅.

Données expérimentales

A partir des études préliminaires déjà mentionnées (Cachau-Hereillat, 1972; Moret *et al.*, 1973), nous

avons isolé des cristaux de Li_4TeO_5 par synthèse hydrothermale à partir d'un mélange 4 LiOH , H_2O + $\text{Te}(\text{OH})_6$ (concentration de l'acide tellurique voisine de 0,8 M). Les conditions opératoires ont été 700°C sous 1500 bar pendant 48 h.

Le monocristal choisi pour notre étude est un petit parallélépipède très aplati: $0,05 \times 0,02 \times 0,11$ mm d'arêtes dont l'axe c est l'axe d'allongement. Une étude préliminaire en chambre de précession de Buerger permet de retrouver les mêmes constantes cristallographiques que celles avancées par Cachau-Hereillat (1972) et Moret *et al.* (1973) pour la phase $\text{Li}_4\text{Te}_2\text{O}_7$. Le Tableau 1 rassemble les principales données radiocristallographiques relatives à Li_4TeO_5 .

La mesure des intensités a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD-4 (rayonnement $\text{Mo } K\alpha$, monochromateur à lame de graphite) avec un balayage ω - θ . Compte tenu de la forme aplatie du monocristal étudié, nous avons effectué les comptages à absorption minimum dans le cas d'une plaquette. 1360 réflexions pour des valeurs de $\sin \theta/\lambda \leq 0,80 \text{ \AA}^{-1}$ et de $\sigma(I)/I \leq 0,03$ 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, bien que faibles, ont été appliquées étant donnée la forme du cristal.

Détermination de la structure

Une synthèse de Patterson tridimensionnelle permet de localiser l'atome lourd de tellure en position $2(i)$. A partir de cette position, deux séries d'affinement plus différence de Fourier permettent de localiser tout d'abord les atomes d'oxygène et ensuite les atomes de lithium. L'affinement des positions de ces atomes en tenant compte de leur facteur d'agitation thermique isotrope conduit à une valeur de $R = 0,029$. Cette valeur diminue légèrement, $R = 0,028$, si on tient

Tableau 1. Données radiocristallographiques relatives à Li_4TeO_5

Pour tous les tableaux, les écarts types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont donnés entre parenthèses.

Groupe d'espace	$P\bar{1}$	
Maille	Triclinique avec:	
	$a = 5,186 (1) \text{ \AA}$	$\alpha = 101,96 (1)^\circ$
	$b = 7,765 (1)$	$\beta = 101,89 (1)$
	$c = 5,120 (1)$	$\gamma = 107,58 (1)$
	$Z = 2$	$V = 184,1 \text{ \AA}^3$
Masse molaire du motif	$M_r = 235,4$	
Masse volumique (g cm^{-3} , 20°C)	$\rho_{\text{cal}} = 4,25$	$\rho_{\text{exp}} = 4,21$
Coefficient d'absorption linéaire	$\mu = 82,6 \text{ cm}^{-1}$	($\text{Mo } K\alpha$, $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$)

compte d'un facteur d'extinction secondaire isotrope, $g = 0,41 (3) \times 10^{-4}$.

Un affinement anisotrope final converge vers une valeur de $R = 0,020$ [$g = 0,33 (2) \times 10^{-4}$].* Le Tableau 2 rassemble les coordonnées atomiques finales et les facteurs de température isotrope correspondants.

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

Description de la structure

La structure de Li_4TeO_5 est de type NaCl distordu avec les atomes de tellure et de lithium dans les sites cationiques. La distribution ordonnée de ces éléments,

* 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 33692: 13 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 2. Paramètres atomiques finals et facteurs de température isotrope correspondants de Li_4TeO_5

Notation de Wyckoff	x	y	z	$B (\text{Å}^2)$	
Te	$2(i)$	0,2090 (1)	0,2112 (1)	0,1084 (1)	0,33 (1)
O(1)	$2(i)$	0,5575 (9)	0,3283 (7)	0,0503 (9)	0,44 (7)
O(2)	$2(i)$	0,8314 (9)	0,0439 (6)	0,1299 (9)	0,35 (6)
O(3)	$2(i)$	0,9930 (10)	0,7509 (7)	0,2160 (10)	0,52 (7)
O(4)	$2(i)$	0,1798 (10)	0,4255 (7)	0,3336 (10)	0,52 (7)
O(5)	$2(i)$	0,3911 (10)	0,1534 (7)	0,4218 (10)	0,46 (8)
Li(1)	$1(c)$	0,0	0,5	0,0	1,8 (4)
Li(2)	$1(b)$	0,0	0,0	0,5	1,2 (2)
Li(3)	$2(i)$	0,396 (3)	0,890 (2)	0,228 (2)	0,9 (2)
Li(4)	$2(i)$	0,611 (3)	0,603 (2)	0,294 (3)	1,2 (3)
Li(5)	$2(i)$	0,801 (3)	0,314 (3)	0,425 (3)	1,3 (2)

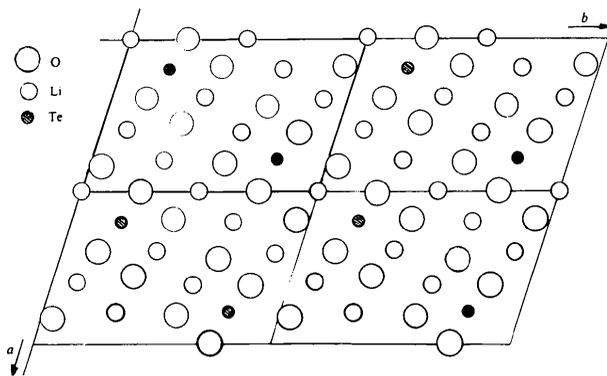
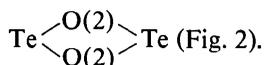


Fig. 1. Projection de la structure de Li_4TeO_5 parallèlement à l'axe c , mettant en relief la direction d'empilement des atomes d'oxygène.

de rayons ioniques assez nettement différents [$\text{Li}^+ = 0,76$ et $\text{Te}^{\text{VI}} = 0,56$ Å, tous deux en coordination octaédrique (Shannon, 1976)] explique certainement la déformation triclinique observée ici de l'empilement cubique face centrée, CFC, des atomes d'oxygène (Fig. 1).

Dans cet empilement, chaque atome d'oxygène est environné par douze atomes d'oxygène proches voisins situés à des distances comprises entre 2,68 et 3,22 Å à l'exception de l'atome d'oxygène O(2) qui se situe à 2,567 Å de son homologue O(2) dans les doubles ponts



Les six sites octaédriques ainsi définis autour d'un atome d'oxygène sont occupés par cinq atomes de lithium et un de tellure sauf encore dans le cas de l'atome d'oxygène O(2), où l'on rencontre un environnement comprenant quatre atomes de lithium et les deux atomes de tellure du double pont indiqué ci-dessus.

Pour rendre compte plus clairement de la distribution ordonnée des atomes de tellure et de lithium dans les sites octaédriques de l'empilement CFC des atomes d'oxygène, il est utile de considérer une direction

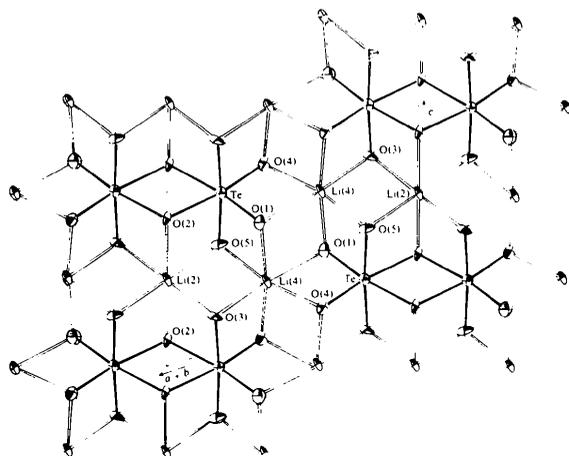


Fig. 2. Coupe parallèle au plan $(a + b, c)$ mettant en évidence la disposition relative des atomes de tellure et de lithium, ainsi que les groupements dimères Te_2O_{10} (ORTEP, Johnson, 1965).

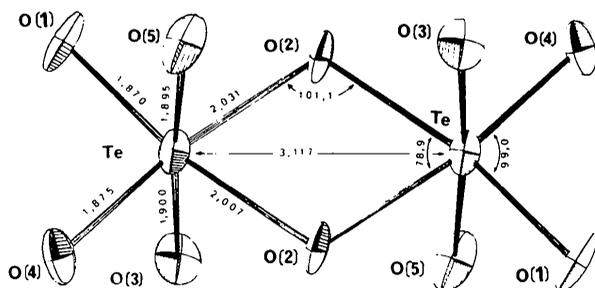


Fig. 3. Groupement dimère isolé Te_2O_{10} (ORTEP, Johnson, 1965).

d'empilement parallèle au plan $(a + b, c)$ (Fig. 2). Dans la séquence A, B, C des plans d'atomes d'oxygène ainsi définis, les sites octaédriques situés entre les deux premiers plans A, B seront occupés d'une manière ordonnée au $\frac{2}{3}$ par les atomes de tellure et au $\frac{3}{3}$ par des atomes de lithium (Fig. 1). Dans ces conditions, les atomes de lithium restants occuperont tous les sites octaédriques définis entre les plans d'oxygène B, C .

La disposition ordonnée des atomes de lithium et de tellure dans le réseau CFC conduit à la formation de groupements anioniques dimères, de formule globale $\text{Te}_2\text{O}_{10}^{8-}$ que nous avons représenté à la Fig. 3 et dont les distances et angles caractéristiques sont rassemblés au Tableau 3. Ce polyanion est constitué de deux octaèdres TeO_6 présentant une arête commune O(2)—O(2) et admettant un centre d'inversion au milieu de cette arête.

On constate l'existence de deux types de liaison caractéristiques: liaisons longues ($\approx 2,02$ Å) correspondant aux deux atomes d'oxygène O(2) impliqués dans les ponts $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ et liaisons nettement plus courtes ($\approx 1,885$ Å) correspondant aux huit atomes d'oxygène terminaux.

Tableau 3. Distances (Å) et angles ($^\circ$) caractéristiques de l'entité anionique $\text{Te}_2\text{O}_{10}^{8-}$

Te—O(4)	1,870 (5)	O(1)—Te—O(2)	170,5 (2)
—O(1)	1,875 (5)	O(1)—Te—O(2)	91,5 (2)
—O(5)	1,895 (5)	O(1)—Te—O(3)	92,1 (2)
—O(3)	1,900 (5)	O(1)—Te—O(4)	99,0 (2)
—O(2)	2,007 (4)	O(1)—Te—O(5)	90,8 (2)
—O(2)	2,031 (4)	O(2)—Te—O(2)	78,9 (2)
		O(2)—Te—O(3)	87,5 (2)
Te—Te	3,117 (1)	O(2)—Te—O(4)	90,5 (2)
		O(2)—Te—O(5)	89,1 (2)
		O(2)—Te—O(3)	87,9 (2)
Te—O(2)—Te	101,1 (2)	O(2)—Te—O(4)	169,4 (2)
		O(2)—Te—O(5)	88,6 (2)
		O(3)—Te—O(4)	90,8 (2)
		O(3)—Te—O(5)	175,6 (2)
		O(4)—Te—O(5)	92,10 (2)

Tableau 4. Distances (Å) Li—O rencontrées dans les octaèdres LiO_6

Li(1)—O(3)	2,03 (1) × 2	Li(4)—O(1)	2,04 (1)
—O(4)	2,05 (1) × 2	—O(4)	2,08 (1)
—O(1)	2,37 (1)	—O(5)	2,12 (1)
		—O(1)	2,12 (1)
Li(2)—O(2)	2,06 (1) × 2	—O(3)	2,13 (2)
—O(3)	2,14 (1) × 2	—O(4)	2,32 (2)
—O(5)	2,18 (1) × 2		
Li(3)—O(3)	2,02 (1)	Li(5)—O(4)	2,08 (2)
—O(5)	2,05 (1)	—O(4)	2,08 (2)
—O(1)	2,07 (1)	—O(5)	2,11 (2)
—O(5)	2,07 (2)	—O(1)	2,11 (2)
—O(2)	2,21 (1)	—O(3)	2,16 (2)
O(2)	2,42 (1)	—O(2)	2,37 (2)

Il est donc légitime de conclure à propos de ce raccourcissement à la répartition préférentielle de la charge anionique totale, 8^- , sur les huit atomes d'oxygène des liaisons terminales et par conséquent à un renforcement de l'ordre de liaison de ces dernières.

On doit aussi noter que si la plupart des angles O—Te—O entre atomes d'oxygène voisins des groupements octaédriques TeO_6 sont assez proches de 90° ($90 \pm 2^\circ$), deux s'en écartent nettement: d'une part celui correspondant aux deux atomes d'oxygène de pont [$\text{O}(2)\text{—Te—O}(2) = 78,9^\circ$] qui relie deux octaèdres TeO_6 pour former le groupement Te_2O_{10} , d'autre part celui nettement plus obtus relatif aux deux atomes d'oxygène opposés aux atomes d'oxygène O(2); [$\text{O}(1)\text{—Te—O}(4) = 99,0^\circ$]. Ces caractéristiques structurales ont été également observées par ailleurs dans les groupements X_2Y_{10} de même type comme dans NbCl_5 (Zalkin & Sands, 1958) et MoCl_5 (Sands & Zalkin, 1959).

Les cations lithium occupent tous les sites octaédriques restant de l'empilement CFC des atomes d'oxygène et nous avons regroupé dans le Tableau 4 les distances Li—O caractéristiques des cinq environnements indépendants présents dans la structure. On constate que ces octaèdres présentent des caractéristiques valentielles [distances Li—O et angles O—Li—O entre atomes d'oxygène voisins (compris entre 79 et 100°)] qui traduisent une assez nette distorsion de ces derniers.

Discussion

Les groupements dimères X_2Y_{10} sont assez rares dans la littérature. On peut noter leur existence dans les phases purement moléculaires déjà mentionnées telles que $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ (Sands & Zalkin, 1959) et $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ (Zalkin & Sands, 1958) qui sont caractérisées par deux types de liaison X—Cl (liaisons longues de pont $2,53$ et $2,55$ Å et liaisons courtes terminales $2,24$ et $2,28$ Å en moyenne) et des angles de pont analogues ($98,6$, $101,3$ et $101,1^\circ$ pour $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$, $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ et notre étude respectivement).

Dans le cas des composés oxygénés du tellure(VI), Lindqvist (1973) avait établi une systématique des arrangements structuraux prévisibles pour les phases obtenues par dissociation et condensation de l'acide orthotellurique $\text{Te}(\text{OH})_6$. Ainsi la condensation de $\text{Te}(\text{OH})_6$ par perte d'une molécule d'eau conduit à l'acide hypothétique non encore isolé $\text{TeO}(\text{OH})_4$, dont la dissociation complète conduit à l'anion TeO_5^{4-} dont aucune phase représentative n'avait encore été isolée.

Pour ce type de condensation, Lindqvist (1973) avait prévu deux types possibles d'arrangements structuraux: chaîne infinie d'octaèdres mettant en commun deux sommets opposés avec deux octaèdres voisins, $(\text{TeO}_5)_n^{4n-}$, ou groupement dimère $\text{Te}_2\text{O}_{10}^{8-}$ présenté ici pour la première fois.

Ce type de groupement dimère a été rencontré cependant dans des tellurates de degré de dissociation moindre: $\text{K}_2[\text{TeO}_3(\text{OH})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec $x = 3,65$ (Lindqvist & Lundgren, 1966), $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{3,5}[\text{Te}_2\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Kratohvil, Podlahová & Jenšovský, 1978) et $\text{NaK}_2[\text{TeO}_4(\text{OH})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Lindqvist, 1969) dont les groupements anioniques sont $\text{Te}_2\text{O}_6(\text{OH})_4^{4-}$ et $\text{Te}_2\text{O}_8(\text{OH})_2^{8-}$ respectivement.

Le deuxième type structural, en chaîne infinie n'a pas encore été rencontré pour les composés oxygénés du tellure(VI), par contre il est connu avec des composés de l'uranium: Li_4UO_5 (Hoekstra & Siegel, 1964) en particulier. Bien que les phases dérivées de l'uranium soient souvent isotypes de celles du tellure, il semble que pour cette composition, Li_4XO_5 , la légère différence de rayon ionique [$\text{Te}^{\text{VI}} = 0,56$ et $\text{U}^{\text{VI}} = 0,73$ Å, tous deux en coordination octaédrique (Shannon, 1976)] soit suffisante pour conduire à deux arrangements structuraux très différents avec formation de groupements anioniques dimères, $\text{Te}_2\text{O}_{10}^{8-}$, pour le tellure et de chaîne infinie $(\text{UO}_5)_n^{4n-}$ pour l'uranium.

Dans le système $\text{Li}_2\text{O—TeO}_3$, la phase Li_4TeO_5 se situe entre Li_2TeO_4 (Daniel, Moret, Philippot & Maurin, 1977), Li_6TeO_6 α (Hauck, 1969) et Li_6TeO_6 β (Hauck & Hirshberg, 1969) dont les structures respectives sont connues.

Le passage de Li_6TeO_6 à Li_2TeO_4 s'effectue par condensation progressive d'octaèdres TeO_6 : octaèdres individualisés dans Li_6TeO_6 α et β , groupements dimères Te_2O_{10} dans Li_4TeO_5 et chaînes hélicoïdales infinies par partage de deux arêtes avec deux octaèdres voisins, $(\text{TeO}_4)_n$, dans Li_2TeO_4 .

Il est significatif de constater que dans tous les cas les édifices structuraux découlent d'un empilement CFC des atomes d'oxygène, les atomes de tellure occupant toujours des sites octaédriques et le cation lithium pouvant occuper soit des sites octaédriques (ce travail), soit des sites tétraédriques (Li_6TeO_6 α), soit des sites octaédriques et des sites tétraédriques (Li_2TeO_4).

Références

- CACHAU-HEREILLAT, D. (1972). Thèse de Spécialité, Univ. des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, France.
- CFOMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- DANIEL, F., MORET, J., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1977). *J. Solid State Chem.* **22**(1), 113–119.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–399.
- HAUCK, J. (1969). *Z. Naturforsch. Teil B*, **24**, 647.
- HAUCK, J. & HIRSHBERG, A. (1969). *Z. Naturforsch. Teil B*, **24**, 1656.
- HOEKSTRA, H. & SIEGEL, S. (1964). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**(5), 693–700.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

- KRATOCHVÍL, B., PODLAHOVÁ, J. & JENŠOVSKÝ, L. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 256–258.
- LINDQVIST, O. (1969). *Acta Chem. Scand.* **23**, 3062–3070.
- LINDQVIST, O. (1973). Thèse, Univ. de Göteborg, Suède.
- LINDQVIST, O. & LUNDGREN, G. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 2138–2155.
- MORET, J., NORBERT, A. & CACHAU-HEREILLAT, D. (1973). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **276**, 677–678.
- SANDS, D. E. & ZALKIN, A. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 723–726.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- SUSA, K. & STEINFINK, H. (1971). *J. Solid State Chem.* **3**, 75–82.
- ZALKIN, A. & SANDS, D. E. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 615–619.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 3160–3162

Structure Cristalline de l'Iodure de Zinc ZnI_2

PAR P. H. FOURCROY, D. CARRÉ ET J. RIVET

Laboratoire de Physique et de Chimie Minérale Structurale, associé au CNRS n° 200, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris–Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 9 mai 1978, accepté le 8 juin 1978)

The structure of ZnI_2 has been determined from single-crystal X-ray data. The cell is tetragonal, $a = 12.284$ (2), $c = 23.582$ (4) Å, $Z = 32$, space group $I4_1/acd$. The structure has been refined by a least-squares method to a final R of 0.043. It can be built up from a three-dimensional chain of tetrahedral $[\text{Zn}_4\text{I}_{10}]$ units, sharing four corners with four neighbouring tetrahedra. Each $[\text{Zn}_4\text{I}_{10}]$ unit is comprised of four $[\text{ZnI}_4]$ tetrahedra, as in the blende structure.

Introduction

Dans une précédente publication (Fourcroy, Rivet & Flahaut, 1974) nous avons établi le diagramme de phases zinc-iodure. Un seul composé ZnI_2 a été mis en évidence. La bibliographie relative à l'étude cristallographique de ZnI_2 a montré que la structure n'avait pas encore été établie. Les travaux publiés jusqu'à ce jour se rapportent exclusivement à la détermination des paramètres et du groupe spatial (Yamaguchi, 1941; Pinsker, Tatarinova & Novikova, 1946; Balconi, 1948; Oswald, 1960). Nos résultats déjà publiés corroborent ceux obtenus par Oswald.

L'iodure de zinc a une tension de vapeur élevée bien avant sa température de fusion; cette particularité a été mise à profit pour obtenir des cristaux dans un four à gradient dont les températures extrêmes ont été fixées à 230 et 290°C. Quand on dépose le composé dans la région chaude, les cristaux se forment par condensation de la vapeur dans la région froide. Par ailleurs, ZnI_2 étant extrêmement hygroscopique, nous avons dû utiliser une technique particulière pour isoler des cristaux de dimension convenable. En vue de leur examen aux rayons X, ils ont été introduits dans des capillaires en Pyrex à paroi très mince. Ils y ont été scellés sous argon au moyen d'un microchalumeau. Les cristaux de ZnI_2 sont transparents, incolores et de forme parallélépipédique, allongés parallèlement à c .

Données cristallographiques

Le réseau cristallin de l'iodure de zinc ZnI_2 est quadratique. Les valeurs des paramètres mesurées à 22°C ont été affinées par la méthode des moindres carrés sur 20 réflexions intenses mesurées au diffractomètre: $a = b = 12,284$ (2), $c = 23,582$ (4) Å. Les conditions d'extinction définissent un seul groupe spatial possible: $I4_1/acd$. Compte tenu de la valeur de la masse volumique, $D_m = 4,78$ g cm⁻³, le nombre de masses formulaires ZnI_2 par maille est égal à 32 pour $D_c = 4,76$ g cm⁻³.

Détermination de la structure

647 réflexions indépendantes ont été mesurées jusqu'à un angle $2\theta = 56^\circ$ sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Nonius CAD-4 avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène isolé par un monochromateur de graphite et un balayage sur $\omega - 2\theta$ dont l'amplitude S est fonction de l'angle θ selon la formule $S = 1,20 + 0,50 \text{ tg } \theta$. Ces réflexions ont été corrigées des facteurs de Lorentz–polarisation.

L'existence d'une sous-structure quadratique de paramètres $a' = a/2$ et $c' = c/4$ ainsi que l'examen de la fonction de Patterson calculée à partir des seules réflexions de sous-structure permet dans un premier