

Acta Cryst. (1958). **11**, 739

CaTaO₃: un nouveau composé du type pérovskite. Par M. GASPERIN, *Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Faculté des Sciences, Paris, France*

(Reçu le 19 juillet 1958)

Préparation

En chauffant aux environs de 1700° un mélange équimoléculaire de Ta₂O₅ et de CaCO₃, on obtient un produit blanc d'aspect vitreux. Un cliché de rayons X effectué avec ces parties cristallisées donne le diagramme de poudre d'un corps du type pérovskite, dont toutes les raies principales peuvent s'interpréter dans le système cubique simple avec une arête $a = 3,88 \pm 0,005$ Å.

La formule de ce corps est donc du type ABO₃, et les intensités relatives des raies indiquent que l'ion bivalent est ici le calcium, et que le tantale occupe la place de l'ion tétravalent. On peut supposer une réduction de la valence du tantale à haute température comme on l'a déjà fait pour le composé SnTaO₃ précédemment décrit (Gasperin, 1955). On peut aussi supposer une structure lacunaire CaTa_{4/5}O₃. La formule CaTaO₃ semble la plus probable: en effet, la densité calculée pour CaTa_{4/5}O₃ avec $N = 1$ est de 6,58 g.cm.⁻³; pour CaTaO₃ elle est de 7,6 g.cm.⁻³, et la densité mesurée par la méthode hydrostatique, qui donne toujours une valeur par défaut, est un peu supérieure à 7 g.cm.⁻³.

Dépouillement des diagrammes de poudre

En plus des raies d'un corps cubique simple de maille $a = 3,88$ Å, le diagramme de poudre du CaTaO₃ offre, comme la plupart des composés du type pérovskite, deux particularités: aux grands angles certaines raies sont multiples et groupées autour de la position moyenne de la raie cubique; d'autre part, aux petits angles, on peut voir des raies très faibles de surstructure.

Le dédoublement de la raie 222 semble indiquer que la maille est devenue monoclinique avec un angle β de 90° 32'. Quant aux raies de surstructure, elles ne peuvent s'expliquer qu'en considérant une maille multiple déduite de la première par la transformation: $A = 3a$, $B = 3a$,

$C = 2a$. Ceci distingue ce composé des autres tantalates et niobates de type pérovskite déjà connus, dans lesquels on rencontre la déformation monoclinique de quelques degrés, mais où la maille multiple s'obtient toujours en multipliant l'arête primitive par 2 ou par 4. Il est malheureusement impossible, d'après les seules données des clichés de poudre de connaître avec certitude la vraie maille du corps considéré, car il se peut que l'on soit en présence de plusieurs phases. Seule l'obtention de cristaux uniques permettrait de préciser ce point, et de connaître les déplacements d'atomes responsables des modifications de la maille cubique.

Un cliché effectué à 500° montre que, à cette température, les raies de surstructure subsistent alors que les dédoublements ont disparu, ce qui prouve que le réseau a acquis une symétrie supérieure à la symétrie monoclinique.

Propriétés électriques

Le composé CaTaO₃ n'ayant pas pu, jusqu'à présent, être obtenu en cristaux de dimensions mesurables, une pastille a été fabriquée pour examiner ses propriétés électriques. Le produit finement broyé avec des liants, pressé et chauffé à 1400°, a donné une pastille de densité 6,3 g.cm.⁻³.

À la température ambiante, cette pastille a une constante diélectrique voisine de 70, qui ne varie pas par refroidissement jusque -180°. Par contre, en chauffant jusque 500°, on observe à 360° une brusque variation de la valeur de ϵ qui correspond vraisemblablement au changement de structure traduit sur les clichés de rayons X par la suppression des dédoublements de raies.

Bibliographie

GASPERIN, M. (1955). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **240**, 2340.

Acta Cryst. (1958). **11**, 739

X-ray diffraction data for anhydrous BiCl₃ and BiBr₃.* By G. M. WOLTEN and S. W. MAYER, *The Research Department of Atomics International, A Division of North American Aviation, Inc., Canoga Park, California, U.S.A.*

(Received 9 May 1958 and in revised form 11 June 1958)

Introduction

Sokolova, Urazov & Kuznetsov (1954) have reported two patterns for BiCl₃. They believed the patterns to represent two crystalline modifications, neither of which was cubic. In order to check these data and to investigate the possibility of polymorphism, an X-ray investigation of BiCl₃ was undertaken, both at room temperature and near the melting point. X-ray data for the closely related

compound BiBr₃ were obtained at room temperature, for comparison with the data reported by Urazov & Sokolova (1954a), and also at elevated temperatures.

Materials

Anhydrous BiCl₃ was prepared by drying J. T. Baker's Analytical Reagent under flowing HCl gas, followed by fractional distillation, first under HCl and then under argon. The product had a melting point of 232.2 °C. BiBr₃ was prepared in a Pyrex bomb at 280° by the direct combination of the elements. The product melted at 218°.

* Based on work performed under the auspices of the U.S. Atomic Energy Commission.